

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Marko Popović

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Student:

Marko Popović

Zagreb, 2015



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarški i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Marko Popović** Mat. br.: 0035179899

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Skladištenje i transport prirodnog plina i naftnih plinova u spremnicima**
Naslov rada na engleskom jeziku: **Storage and transport of natural gas and petroleum gases in the tanks**
Opis zadatka:

Danas se na tržištu za pogon vozila i za energetske svrhe najčešće koriste dvije vrste gorivih plinova – prirodni plin i naftni plin (tj. propan, butan ili njihove smjese). Spremnici u kojima se čuvaju i transportiraju ovi plinovi zahtijevaju posebne mjere proizvodnje i održavanja, posebno stoga što se oni ukapljuju ili stlačeju kako bi se povećao korisni kapacitet spremnika i cijelog postupka transporta i skladištenja. Pri tome treba obratiti pažnju na činjenicu da je postupak ukapljivanja ovih plinova bitno različit u proizvodnoj praksi. Stoga je u ovom radu potrebno opisati:

- svojstva pojedinih plinova i postupke njihova ukapljivanja i/ili tlačenja,
- konstrukcijska ograničenja (materijali, tlakovi i dr.) na spremnike za transport i skladištenje plinova,
- uobičajene postupke održavanja takvih spremnika.

U radu je potrebno također prikazati trenutno važeće zakonske i strukovne smjernice za ispravno korištenje spremnika za prirodni plin i ukapljeni naftni plin. Osim toga, potrebno je pronaći i nekoliko primjera iz prakse vezanih uz korištenje ukapljenih ili stlačenih gorivih plinova te ih dodatno opisati, opet uz poseban osvrt na konstrukcijska ograničenja spremnika, materijale izrade te probleme koji se pojavljuju tijekom njihovog održavanja.

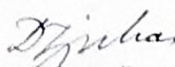
U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

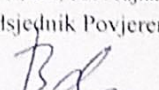
Zadatak zadan:
25. studenog 2014.

Rok predaje rada:
1. rok: 26. veljače 2015.
2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.
2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Zadatak zadao:


Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Igor Balen

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno, služeći se znanjem stečenim tijekom studiranja na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu i navedenom literaturom.

Ovom prilikom želim se zahvaliti svojem voditelju rada, izv. prof. dr. sc. Davoru Ljubasu, na pruženoj stručnoj pomoći i praćenju napretka tokom pisanja ovoga rada. Također se zahvaljujem svim svojim kolegama i prijateljima koji su mi pomogli tijekom ovih godina studiranja, a ponajviše svojoj obitelji na pružanju bezuvjetne potpore.

SAŽETAK

U svijetu postoji nekoliko vrsta goriva koja se koriste u energetske svrhe te isto tako za pogon vozila. Neki od njih su benzinsko i dizelsko gorivo koji su dugi niz godina prisutni u široj uporabi. Unazad nekoliko desetaka godina uz njih se povećava uporaba prirodnog i naftnog plina. U radu je objašnjena povijest korištenja plinova u kućanstvima, industriji, a naposljetku i kao pogonska goriva za vozila. Njih se upotrebljava u više agregatnih stanja. Prirodni plin, kao i naftni plin, pronalazi širu uporabu u kapljevitom stanju. Naftni plin se ne koristi u plinovitom stanju, dok se prirodni koristi kao stlačeni prirodni plin. Od početka ukapljivanja prirodnog plina pa do danas, u procesima ukapljivanja nije došlo do velikih promjena. Prvo ukapljivanje prirodnog plina seže u 19. stoljeće kada je britanski kemičar i fizičar Michael Faraday obavljao pokuse ukapljivanja plinova, između ostalog i prirodnog plina. Objašnjeni su svi problemi na koje se nailazilo tijekom povijesnog razvoja skladištenja i transporta plina. Prikazani su spremnici u koje se skladišti ukapljeni prirodni plin i ukapljeni naftni plin te njihove karakteristike. U današnje vrijeme uporaba prirodnog plina se povećava, a prognozira se da će se konzumacija plina kroz sljedećih desetaka godina dovesti na razinu konzumacije sa sadašnjim komercijalnim gorivima.

Ključne riječi: prirodni plin, naftni plin, ukapljivanje, pogonsko gorivo.

SUMMARY

There are a few different types of fuels that are currently in daily usage. Fuels are used for supplying houses, as well as for cars. Some of them are diesel and petrol fuels, finding wide usage for a long time. For the last few decades, the usage of Liquefied Natural Gas (LNG) and Liquefied Petroleum Gas (LPG) has grown bigger. In this work, it was explained how the usage of Liquefied Natural Gas (LNG) and Liquefied Petroleum Gas (LPG) was expanded through the past. Since the beginning of liquefaction, steps and work that had to be done had not been changed at all. With the development of technology, the process of Petroleum or Natural gas liquefaction has become easier. In the 19th century, British chemist and physicist Michael Faraday was experimenting with gases in general, by liquefying them. In this work it is explained that during the past, distribution of Liquefied Natural Gas (LNG) and Liquefied Petroleum Gas (LPG) was difficult. The work is explaining the design development of tanks used for storage of LNG and LPG. Today, LPG and LNG are slowly taking place as one of the most important fuels for consumption. The estimate is that in the next few decades, LNG and LPG will reach the consumption of today's common fuels - petrol and diesel.

Key words: natural gas, petroleum gas, liquefaction, engine fuel.

Sadržaj:

1	UVOD	14
2	UKAPLJENI PRIRODNI PLIN (UNP).....	16
2.1	Povijest ukapljenog prirodnog plina, njegovo korištenje i nesretni slučajevi	16
2.2	Prirodni plin - svojstva.....	16
2.2.1	Svojstva metana.....	17
2.2.2	Granice eksplozivnosti	18
2.3	Transport prirodnog plina iz plinskoga polja u postrojenja za ukapljivanje.....	18
2.4	Postrojenja za ukapljivanje	19
2.5	Priprema prirodnog plina za ukapljivanje.....	19
2.6	Ukapljivanje prirodnog plina	20
2.6.1	Teoretski rad ukapljivanja prirodnog plina	20
2.6.2	Ukapljivanje Joule-Thomsonovim prigušnim učinkom	21
2.6.3	Ukapljivanje prema Claudeu	22
2.6.4	Kaskadni ciklusi ukapljivanja prirodnog plina.....	22
2.6.4.1	Klasični kaskadni ciklus.....	22
2.6.4.2	Integrirani kaskadni ciklus	23
2.6.5	Odvajanje teških ugljikovodika	23
2.6.6	Odvajanje dušika	24
2.7	Svojstva ukapljenog prirodnog plina	24
3	STLAČENI PRIRODNI PLIN (SPP)	25
3.1	Svojstva stlačenog prirodnog plina (SPP-a)	25
3.2	Stlačeni prirodni plin kao gorivo za motore s unutarnjim izgaranjem.....	26
4	UKAPLJENI NAFTNI PLIN (UNP).....	27
4.1	Povijesne primjene.....	27
4.2	Proizvodnja ukapljenog naftnog plina	28
4.2.1	Proizvodnja iz prirodnog plina	28
4.2.2	Proizvodnja iz nafte	28
4.3	Svojstva ukapljenog naftnog plina.....	29
4.3.1	Tlak zasićenja	30

4.3.2	Toplina isparivanja i specifični toplinski kapacitet	31
4.3.3	Gustoća, relativna gustoća i ovisnost volumena o temperaturi	31
4.3.4	Osnovne mjere sigurnosti pri uporabi	32
5	SKLADIŠTENJE I TRANSPORT PRIRODNOG PLINA	34
5.1	Povijest spremnika za ukapljeni prirodni plin	34
5.2	Opći zahtjevi za spremnike LNG-a.....	34
5.3	Materijali i izolacija spremnika	34
5.4	Podjela spremnika za LNG	35
5.4.1	Samonosivi spremnici.....	35
5.4.2	Membranski spremnici	36
5.5	Ponašanje LNG-a u spremnicima	36
5.6	Prijevoz ukapljenog prirodnog plina brodovima	37
5.7	Podjela sustava za LNG na brodovima.....	38
5.8	Samonosivi sustavi.....	39
5.8.1	Sustavi sa samonosivim sferičnim spremnicima	39
5.8.2	Sustavi sa samonosivim prizmatičnim spremnicima.....	40
5.9	Sustavi s membranom.....	41
5.9.1	Membranski sustavi GazTransport – klasični sustav	42
5.9.2	Membranski sustav McDonnell Douglas.....	42
5.9.3	Membranski sustav Technigaz Mark I	43
5.9.4	Membranski sustav Technigaz – Mark III.....	44
5.9.5	Karakteristike membranskih sustava	44
5.9.6	Ispitivanje nepropusnosti membranskih spremnika	45
5.10	Usporedba sustava za LNG.....	46
6	SKLADIŠTENJE I TRANSPORT UKAPLJENOG NAFTNOG PLINA	47
6.1	Transport ukapljenog naftnog plina	47
6.2	Spremnici	49
6.2.1	Podjela spremnika.....	50
6.2.2	Označavanje i punjenje spremnika	50
6.2.3	Osnovni dijelovi	51

6.2.4	Proizvodnja.....	51
6.2.5	Postavljanje spremnika na lokaciju korištenja.....	52
6.3	Plinske boce	53
6.3.1	Podjela plinskih boca.....	55
6.3.2	Osnovni dijelovi plinske boce	55
6.4	Primjena UNP-a za pogon motornih vozila	55
6.5	Instalacije u vozilima	56
7	Vozila na pogon prirodnim plinom (SPP)	58
7.1	Konstrukcija spremnika postavljenih u autobus	59
7.2	Primjeri autobusa s pogonom na plin ZET (Zagrebački električni tramvaj) d.o.o.	61
7.2.1	IVECO CITELIS 18 CNG.....	61
7.2.2	IVECO CITELIS 12 CNG.....	62
7.2.3	MAN NG 313 (A23).....	63
8	Zaključak.....	64

Popis slika:

Slika 2.1.	Struktura molekule metana.....	17
Slika 2.2.	Prigušivanje.....	21
Slika 4.1.	Strukturne formule propana i butana.....	29
Slika 4.2.	Krivulje zasićenja nekoliko važnijih sastojaka ukapljenog naftnog plina	30
Slika 4.3.	Dijagram toplina isparavanja propana i n-butana pri normalnom tlaku.....	31
Slika 4.4.	Ukapljeni naftni plin je teži od zraka i lakši od vode.....	32
Slika 5.1.	Spremnik s armiranim betonskim zidom	35
Slika 5.2.	Shema procesa stratifikacije u dva sloja	37
Slika 5.3.	Shema sustava Moss Rosenberg,	40
Slika 5.4.	Sustav sa samonosivim prizmatičnim spremnicima,.....	41
Slika 5.5.	Shema sustava Gaz Transport	42
Slika 5.6.	Shema sustava Techigaz – Mark I.....	43
Slika 5.7.	Izolacija sustava Technigaz – Mark I.....	44
Slika 5.8.	Izolacija sustava Technigaz – Mark III	44
Slika 5.9.	Dijagram mjerenja propusnosti druge membrane sustava Technigaz – Mark I..	45
Slika 6.1.	Četveroosovinska vagoncisterna s priključcima	48
Slika 6.2.	Autocisterna na prikolici	48
Slika 6.3.	Tanker za prijevoz UNP-a.....	48
Slika 6.4.	Valjkasti spremnik.....	49
Slika 6.5.	kuglastih spremnik	49
Slika 6.6.	Prikaz spremnika podjeljenih prema mjestu postavljanja.....	50
Slika 6.7.	Prikaz pločice spremnika za ukapljeni prirodni plin.....	51
Slika 6.8.	Plinska boca.....	54
Slika 6.9.	Smještaj pojedinih dijelova instalacije UNP-a u vozilu.....	57
Slika 6.10.	Naljepnica za vozila s ukapljenim naftnim plinom	57
Slika 7.1.	Faber cilindar čelični s fiber-glassom	60
Slika 7.2.	Faber cilindar čelični s ugljičnim vlaknima	60
Slika 7.3.	Faber cilindar aluminijski s ugljičnim vlaknima.....	60
Slika 7.4.	IVECO citelis 18 CNG.....	61
Slika 7.5.	IVECO citelis 12 CNG.....	62
Slika 7.6.	MAN NG 313 CNG	63

Popis tablica:

Tablica 2.1	Donje granice eksplozivnosti sastojaka prirodnog plina	18
Tablica 2.2.	Osnovna svojstva UPP-a	24
Tablica 3.1.	Osnovna svojstva SPP-a	25
Tablica 7.1.	Parametri koji utječu na rad motora na SPP	58

Popis oznaka:

A	površina	$[m^2]$
b	širina ploče	$[m]$
d	promjer	$[m]$
D	relativna gustoća	$\left[\frac{kg}{m^3} \right]$
e_f	teorijski rad potreban za ukapljivanje jednog kilograma prirodnog plina	$\left[\frac{kJ}{kg} \right]$
h	specifična entalpija plina	$\left[\frac{kJ}{kg} \right]$
H_g	gornja ogrijevna vrijednost goriva	$\left[\frac{MJ}{m^3} \right]$
H_d	donja ogrijevna vrijednost goriva	$\left[\frac{MJ}{m^3} \right]$
K	volumni korekcijski faktor	-
M	molarna masa	$\left[\frac{kg}{kmol} \right]$
m	masa	$[kg]$
NPA	stupanj propusnosti (Normalized Porosity Area)	$[cm^2]$
p	tlak	$[Pa]$
p_z	tlak zasićenja	$[Pa]$
P	snaga	$[W]$
S	stupanj punjenja	$[%]$
T	temperatura	$[^{\circ}C]$
t_s	temperatura vrenja prirodnog plina	$[^{\circ}C]$
u	unutarnja energija	$\left[\frac{kJ}{kg} \right]$
V	volumen	$[m^3]$
V_p	najveći dopušteni volumen plina u spremniku	$[L]$
$V_{sp,stv}$	stvarni volumen spremnika	$[L]$

W_g	gornji Webbeov broj	$\left[\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3} \right]$
γ	Specifična težina pri 15 °C	-
δ	debljina ploče	[mm]
ΔT	razlika temperatura	[°C]
Δp	razlika tlakova	[Pa]
λ	faktor pretička zraka	-
ρ	gustoća	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$
σ_{isp}	toplina isparavanja	$\left[\frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \right]$

1 UVOD

U svijetu postoji nekoliko vrsta goriva koja se koriste u energetske svrhe te isto tako za pogon vozila. Osim komercijalnih goriva (benzinsko i dizelsko) koja se u prirodi nalaze u kapljevitom stanju, zastupljeno je i gorivo koje se u prirodi nalazi u plinovitom stanju, a to je prirodni plin. Naftni plin se ne nalazi u prirodi već se dobiva preradom prirodnog plina ili kao nusprodukt prerade nafte. U odnosu na komercijalna goriva, prirodni i naftni plin prilikom izgaranja ne ispuštaju štetne komponente u atmosferu, što ih čini boljima u odnosu na dosadašnja široko zastupljena goriva (benzinsko i dizelsko). Smanjenje štetnih emisija ispušnih plinova stavlja ih u prvi plan kao zamjenu za dosadašnja goriva. Razlog koji sprečava daljnje povećanje konzumacije prirodnog i naftnog plina je problem koji se javlja prilikom transporta i skladištenja.

Prirodni plin je zapravo smjesa više plinova, od kojih najveći volumni udio posjeduje metan, a u manjem udjelu nalaze se etan, propan i butan. Prirodni plin pronalazi svoju primjenu u dva agregatna stanja, kapljevitom i plinovitom. Pri tlaku okoline (1 bar) prirodni plin se nalazi u plinovitom stanju, a da bi se dobio ukapljeni prirodni plin na tlaku okoline, potrebno je isti ohladiti do temperature $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Početci ukapljivanja prirodnog plina sežu u 19. stoljeće. Od početka pa do današnjih dana, procesi ukapljivanja prirodnog plina nisu se uvelike mijenjali, već se razvojem tehnologije olakšalo provođenje procesa. Osim u ukapljenom stanju, prirodni plin pronalazi svoju namjenu i u plinovitom stanju, točnije kao stlačeni prirodni plin. Uvelike se koristi u kućanstvima, industriji, a u zadnje vrijeme sve više i kao gorivo za pogon vozila.

Naftni plin se dobiva od smjese dva ugljikovodika, propana i butana. Ti ugljikovodici u prirodi se nalaze u prirodnom plinu, a naknadnim se procesima izdvajaju iz prirodnog plina. Propan i butan se miješaju u određenom omjeru kako bi se postigla željena svojstva plina nakon ukapljivanja. Naftni plin se koristi u kapljevitom stanju. Njegova primjena je široka i prihvatljiva upravo zbog toga što se lako može transportirati i skladištiti.

Skladištenje i transport prirodnog plina zahtjeva posebne mjere proizvodnje spremnika i održavanja istih. Spremnici moraju biti izrađeni od materijala otpornih na ekstremno niske temperature ili otporni na visoke tlakove unutar spremnika. Navedeni zahtjevi ukapljivanja odnosno komprimiranja glavni su problemi s kojima se konstruktori suočavaju prilikom transporta i skladištenja prirodnog plina. Skladištenje i transport ukapljenog naftnog plina ne zahtjeva posebne mjere proizvodnje. Razlog tome su relativno niski pretlaci i temperature u usporedbi s prirodnim plinom. Unazad pola stoljeća došlo je do povećanog korištenja plinova u energetske svrhe. To je omogućeno isključivo s razvojem tehnologije i povećanjem broja materijala. Danas, iako je došlo do velikog napretka, danas se i dalje nailazi na različite prepreke prilikom skladištenja i transporta. Jedna od prepreka je isparivanje plina koji se nalazi unutar spremnika. Unazad nekoliko desetaka godina, prirodni i naftni plin zauzimaju svoje mjesto kao gorivo za pogon vozila. Početkom prošloga stoljeća je napravljen prvi automobil koji je kao pogonsko gorivo koristio ukapljeni naftni plin. U odnosu na konvencionalna pogonska goriva za vozila (motorni benzin), ukapljeni naftni plin i ukapljeni prirodni plin imaju određenih prednosti. Njihova prednost se očituje u ekološkom i ekonomskom pogledu. Smanjena je emisija dušičnih oksida i ugljičnog monoksida, a ostale emisije su gotovo zanemarive. Upravo je smanjenje

emisija štetnih plinova razlog zašto su prirodni i naftni plin pogodni za korištenje kao gorivo za pogon vozila.

U odnosu na prirodni plin i komercijalna goriva, ukapljeni naftni plin pokazuje svoje prednosti korištenja ponajviše u osobnim automobilima. Za razliku od prirodnog plina, prilikom konstruiranja spremnika za ukapljeni naftni plin, nema ekstremnih zahtjeva. Stoga je u konačnici spremnik manjih dimenzija, u odnosu na ukapljeni i komprimirani prirodni plin.

Zbog većih zahtjeva koje stvara stlačeni prirodni plin prilikom konstruiranja spremnika, ne pronalazi se njegova šira primjena kao pogonskog goriva u osobnim automobilima. Unazad nekoliko godina stlačeni prirodni plin pronalazi široku primjenu u gradskom prijevozu. Autobusi širom Europe koriste ga kao gorivo za pogon. Idealni su za instalaciju sustava spremnika za komprimirani prirodni plin upravo zbog svoje veličine. Od 2009. godine ZET je uveo autobuse koji koriste stlačeni prirodni plin za pogon. Upravo zbog većih zahtjeva koje stvara stlačeni prirodni plin prilikom konstruiranja spremnika, ne pronalazi širu primjenu kao gorivo u osobnim automobilima.

2 UKAPLJENI PRIRODNI PLIN (UNP)

Sastav prirodnog plina je promjenjiv, ovisno o mjestu nalazišta. Prirodni plin se u najvećem udjelu sastoji od metana, a u manjim udjelima od etana, propana i butana. Osim plinova koji su ugljikovodici, u prirodnom plinu se nalaze i plinovi koji nisu ugljikovodici kao što su ugljični dioksid, vodik, helij, dušik, živine i druge pare, prema [1].

2.1 Povijest ukapljenog prirodnog plina, njegovo korištenje i nesretni slučajevi

Procesi s ukapljivanjem plinova sežu još u 19. stoljeće kada je britanski kemičar i fizičar Michael Faraday obavljao pokuse u kojima je ukapljivao razne tipove plinova, između ostalih i prirodni plin.

Njemački inženjer Karl Von Linde izradio je prvi kompresor za hlađenje 1873. godine u Minhenu.

Jedna od prvih primjena tehnike razdvajanja plinskih smjesa na njihove sastojke je bila obrada plina dobivenog iz koksa, ukapljivanjem te smjese može se dobiti vodik velike čistoće te se kasnije koristiti za dobivanje smjese N_2+3H_2 . Ta smjesa se koristila za sintezu amonijaka.

Početkom 20. stoljeća ukapljivanje prirodnog plina koristilo se za proizvodnju kemijskog elementa helija, prema [1].

Od samih početaka do danas proces ukapljivanja prirodnog plina se nije uvelike promjenio, koriste se isti principi samo uz pomoć moderne tehnologije sve se obavlja lakše. Prirodni plin je unazad stotinjak godina postao svakodnevnica te se predviđa da će u sljedećih 40-tak godina preuzeti najvažnije mjesto kao gorivo.

2.2 Prirodni plin - svojstva

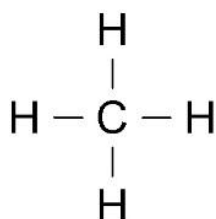
Prirodni plin je smjesa plinova od kojih su neki iz porodice ugljikovodika (zasićenih i nezasićenih), te od plinova koji nisu iz porodice ugljikovodika. Metan, etan, propan, butan i pentan su plinovi iz porodice zasićenih ugljikovodika. Svi ostali pripadaju ili porodici nezasićenih ugljikovodika ili porodici plinova koji ne sadrže ugljik, a to su dušik, ugljični dioksid, sumporni vodik, helij i vodena para. To je glavni razlog za razmatranje prirodnog plina kao smjese plinova. Zbog velikog broja plinova unutar smjese moguće je postići dvostruke veze između atoma ugljikovodika. Prirodni plin najčešće se pojavljuje kao jednofazni sustav pri određenom tlaku i temperaturi, ili kao dvofazni sustav plina i kapljevine, prema [1].

Prije početka rukovanja s prirodnim plinom i ukapljenim prirodnim plinom potrebno je odrediti sljedeće:

- koje termofizičke karakteristike treba poznavati;
- koje su računske metode na raspolaganju za određivanje tih karakteristika;
- koje mjerne metode omogućuju izravno određivanje istih.

2.2.1 Svojstva metana

Metan ima najveći udio u prirodnom plinu od svih ugljikovodika i plinova koji nisu ugljikovodici. Njegov volumni udio nije isti, ovisi o mjestu nalazišta, tako npr. volumni udio u ukupnoj smjesi prirodnog plina uobičajenoj na nalazištima u Alžiru iznosi 86.3%, Libiji 68.8%, Bruneima 88%, Iranu 96.3% itd. Od ostalih plinova u smjesi vrijedno je spomenuti sljedeće plinove: etan, volumni udio kreće se od 1 do 20%, propan od 0.5 do 9%, butan od 0.2 do 3.5%; navedeni volumni udjeli ovise o mjestu nalazišta, prema [1].



Slika 2.1. Struktura molekule metana

Metan je zasićeni ugljikovodik koji se sastoji od jednog atoma ugljika i četiri atoma vodika, CH₄. Vrlo se teško ukapljuje i na okolnom tlaku i temperaturi je u plinovitom stanju, rjeđi je od zraka, relativne gustoće u plinovitom stanju 0.717 kg/m³, prema [8]. Ukapljuje se hlađenjem na temperaturu od -162 °C, te je u kapljevitom stanju lakši od vode, a relativna gustoća u odnosu na vodu je 0,42. Granice eksplozivnosti čistoga metana u zraku pri okolnom tlaku su 5,24% i 14,02%; (ovo se odnosi na volumni udio), prema [1].

- temperatura samozapaljenja: 585 °C;
- kritični tlak: 46 bara;
- kritična temperatura: -82 °C;
- gustoća ukapljenog metana: 425 kg/m³;
- vrelište: -162 °C

2.2.2 Granice eksplozivnosti

Donja i gornja granica eksplozivnosti nam predstavlja volumni udio plina u zraku, kod kojeg dolazi do eksplozivne smjese. Donja granica eksplozivnosti prirodnog plina se označava LEL (Low Explosion Limit), te pokazuje koncentraciju plina u zraku ispod koje količina topline oslobođena izgaranjem nedostatak za održavanje reakcije. Gornja granica eksplozivnosti se označava UEL (Upper Explosion Limit). Gornja granica eksplozivnosti predstavlja volumni udio plina u zraku do koje se i dalje stvara eksplozivna smjesa. Za volumni udio plina u zraku veći od gornje granice eksplozivnosti, ne dolazi do eksplozivne smjese jer nema dovoljno kisika u zraku.

Tablica 2.1 Donje granice eksplozivnosti sastojaka prirodnog plina

Plin	Sastav plina (%)	LEL (%)
Metan	80	5.24
Etan	15	3.22
Propan	4	2.37
Butan	1	1.86

U tablici 1. prikazano je da je donja granica eksplozivnosti za prirodni plin niža od donje granice eksplozivnosti za metan. Zaključak koji proizilazi iz toga je da se povećanjem težih sastojaka u prirodnom plinu snižava donja granica eksplozivnosti.

Na donju granicu eksplozivnosti ne utječe sadržaj dušika u prirodnom plinu, dok na gornju granicu eksplozivnosti utječe na način da ako poraste sadržaj dušika, UEL opada, prema [1].

2.3 Transport prirodnog plina iz plinskoga polja u postrojenja za ukapljivanje

Prije transporta prirodnog plina iz plinskog polja u terminale potrebno je obaviti određene pripreme. Proces prerade prirodnog plina nakon izlaska iz plinskog polja odvija se kroz faze. Prolazi kroz početno razdvajanje vode i kapljevitih ugljikovodika, potom ulazi u plinsku stanicu. Sadržaj uređaja plinske stanice ovisi o sastavu prirodnog plina, tlaku i temperaturi, te namjeni za koju se koristi. Ako se plin transportira do postrojenja za ukapljivanje, potrebno je sniziti točku rosišta ugljikovodika i vode kako bi se spriječili problemi kondenzacije istih i korozije plinovoda. Plinska stanica za transport prirodnog plina sastoji se od postrojenja za odvajanje težih ugljikovodika, postrojenja za dehidraciju i kompresorske stanice.

Postoji nekoliko načina snižavanja točke rosišta prirodnog plina, koji će kasnije biti navedeni i objašnjeni. Za izdvajanje vode iz prirodnog plina postoje dva načina. Ti procesi se obavljaju pri pripremi plina. Ako je dinamički tlak plina jedne ili više bušotina nedostatan za transport, tlak plina se povećava uz pomoć centrifugalnih kompresora, prema [1].

2.4 Postrojenja za ukapljivanje

Lokacije na kojoj se nalaze postrojenja za ukapljivanje prirodnog plina su uz morsku obalu. Protežu se na više četvornih kilometara, ovisno o kapacitetu. Postrojenja za ukapljivanje prirodnog plina obuhvaćaju postrojenje za pripremu i ukapljivanje plina, skladište ukapljenog plina s crpnim stanicama, postrojenja za ukrcaj plina na brodove i postrojenja za opće potrebe.

Postrojenja za opće potrebe uključuju postrojenja za proizvodnju električne energije, pare i dušika; radionice, te sustav sigurnosti i protupožarne zaštite.

Osim svih sastavnih dijelova postrojenja za ukapljivanje prirodnog plina, postoje i dva rasporeda unutar postrojenja, a to su centralizirani i modularni raspored, prema [1].

2.5 Priprema prirodnog plina za ukapljivanje

Prirodni plin koji dolazi iz bušotina nije pogodan za daljnju preradu ili ukapljivanje.

Sve nečistoće i komponente u sirovom prirodnom plinu, koje imaju nepovoljni učinak na ukapljivanje, dijele se u četiri grupe, prema [1]:

- komponente koje se skrućuju pri ukapljivanju (CO_2 , H_2O i teški ugljikovodici-butan, propan i etan);
- toksične komponente (H_2S);
- korozivne i erozivne komponente (živa i čvrste čestice);
- inertne komponente (dušik i helij).

Plin namijenjen ukapljivanju mora sadržavati manje od 1 ppm vode, manje od 100 ppm CO_2 i manje od 4 ppm H_2S .

Podjelu pripreme plina dijelimo na tri glavna dijela:

- odvajanje primjesa (tekućih i krutih) i žive,
- uklanjanje kiselih plinova;
- sušenje

Svaki od dijelova pripreme plina za ukapljivanje ima veliku važnost u samom procesu ukapljivanja. Odvajanje primjesa se odvija u separatorima koji se nalaze ispred postrojenja za ukapljivanje zajedno s mjernom jedinicom. U toj fazi se uklanja živa.

Kiseli plinovi se mogu ukloniti na više načina, tehnološki procesi za čišćenje su:

- kemijska apsorpcija
- fizikalna apsorpcija
- fizikalno-kemijska apsorpcija
- adsorpcija.

Svaki od tehnoloških procesa uklanja kisele plinove, ali zavisi o količini u kojoj se nalaze kiseli plinovi u prirodnom plinu koji je dostavljen iz bušotine, koristi se određena tehnologija.

Sušenjem prirodnog plina se u najvećem dijelu uklanja voda, i to se može odvijati na dva načina, apsorpcijom kroz otopinu glikola ili adsorpcijom u krutim sušilicama.

2.6 Ukapljivanje prirodnog plina

Kod ukapljivanja i skladištenja prirodnoga plina pri tlaku okoline, nužno je spustiti temperaturu plina na veoma niskih i približnih $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Navod „približnih“ je dodan, jer postoje odstupanja od navedene temperature. Točna temperatura prirodnog plina ovisi o njegovom stvarnom sastavu. Tijekom snižavanja temperature odnosno ukapljivanja prirodnog plina odvajaju se teži ugljikovodici kao što su butan, propan i etan. Osim ovoga procesa, po potrebi se prirodnom plinu smanjuje i udio dušika, te se na taj način povećava ogrjevna vrijednost i smanjuje kasniji prijenos nepotrebne mase dušika.

Za ukapljivanje prirodnog plina danas postoje tri uobičajena načina, to su, prema [1]:

- ukapljivanje plina Joule-Thomsonovim prigušnim učinkom,
- Claudeuvim načinom,
- kaskadnim ciklusima.

Navedeni načini ukapljivanja mogu se koristiti zajedno ili odvojeno. Za sva tri uobičajena načina ukapljivanja važno je koliki su pogonski i investicijski troškovi kako bi ukapljivanje plina tim metodama bilo opravdano. Bitno je poznavati rad koji se mora obaviti kako bi se prirodni plin ukapljio, jer je potrebno odvesti toplinu na temperaturama nižim od okoline i predati je okolini na višoj temperaturi. Najekonomičniji način ukapljivanja prirodnog plina je kaskadni način, te se on najviše koristi u postrojenjima.

2.6.1 Teoretski rad ukapljivanja prirodnog plina

Kao što je navedeno u odlomku iz potpoglavlja 2.6., način na koji ćemo ukapljivati prirodni plin ovisi isključivo o troškovima pogona i investicija u izgradnju. Svaki od procesa u konačnici ima isti rezultat, a to je ukapljeni prirodni plin stanja tlaka 1 bar i temperature oko $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ako imamo prirodni plin tlaka 1 bar i temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ i želimo dobiti ukapljeni plin pri istom tlaku, moramo ga ohladiti na temperaturu vrenja t_s . Do te temperature se dolazi na više načina.

Teorijski najmanji potreban rad za ukapljivanje kilograma prirodnog plina je, prema [1]:

$$l \geq e_f = 1150 \text{ kJ/kg}$$

e_f – teoretski najmanji potreban rad za ukapljivanje jednog kilograma prirodnog plina.

Znak jednakosti vrijedio bi kada bi se cijeli proces ukapljivanja provodio potpuno povratnim procesom, ali to nije slučaj u stvarnosti. Zbog nepovratnosti, proces rad za ukapljivanje prirodnog plina je puno veći.

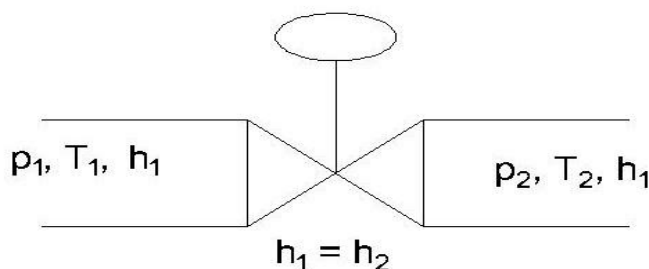
Najveće nepovratnosti koje stvaraju gubitke u procesu su: prema [1]

- pad tlaka u cjevovodima,
- gubici prigušivanja u Joule - Thomsonovim ventilima,
- razlika temperatura fluida u izmjenjivaču topline,
- nesavršenost strojeva.

2.6.2 Ukapljivanje Joule-Thomsonovim prigušnim učinkom

Osnovno svojstvo idealnih plinova je ovisnost unutarnje energije o toplinskom stanju. Ovisnost unutarnje energije o toplinskom stanju nam govori da unutarnja energija u i entalpija h idealnog plina ovise samo o temperaturi, a ne o tlaku i gustoći. Iz toga proizlazi da se temperatura nekog idealnog plina ne mijenja s prigušenjem od većeg ka nižem tlaku.

Ako razmatramo realne plinove, kod njih je situacija drugačija, pri višim tlakovima dolazi do manje ili veće promjene temperature, oni ne prate svojstvo idealnih plinova. Ovo je otkrio Joule uz pomoć mjerenja.



Slika 2.2. Prigušivanje

Danas se prigušni učinak prikazuje u obliku omjera, prema [1]:

$$\Delta T / \Delta p = (T_2 - T_1) / (p_2 - p_1)$$

ΔT	-razlika temperatura poslije prigušenja i prije prigušenja °C,
Δp	-razlika pada tlaka nakon i prije prigušenja bar,
T_2	-temperatura nakon prigušenja °C,
T_1	-temperatura prije prigušenja °C,
p_1	-tlak prije prigušenja bar,
p_2	-tlak nakon prigušenja bar.

Iz omjera proizlazi sljedeće: ako je omjer veći od nule dolazi do pada temperature pri prigušivanju, dok se pri omjeru manjem od nule plin pri prigušivanju zagrijava.

Proces po kojem se obavlja ukapljivanje prirodnog plina Joule-Thomsonovim prigušnim ventilom je najjednostavniji način ukapljivanja plina. Sastoji se od izmjenjivača topline u kojem se plin početnog stanja tlaka 60 bara i temperature 25 °C, hladi na međustanje. Nakon toga ekspandira prolaskom kroz prigušni ventil do stanja tlaka 1,1 bar i temperature od -162 °C. Samo dio plina se ukapljuje a drugi dio se kroz izmjenjivač topline vraća u početno stanje.

Iako je najjednostavniji način ukapljivanja prirodnog plina, nije najpogodniji, naime za izvođenje procesa trošila bi se prevelika količina energije, oko 10300 kJ/kg ukapljenog plina, prema [1].

2.6.3 Ukapljivanje prema Claudeu

Nepovratno prigušivanje koje je objašnjeno pod 2.6.2., Claudeu je zamijenio s povratnom ekspanzijom. Proces je veoma sličan onome Joule-Thomsonovom.

Glavna razlika je u tome što dio plina nakon izmjenjivača topline odlazi u ekspanzijsku turbinu u kojoj se dobiva rad. Hladne pare plina skupa s onima iz separatora u izmjenjivaču topline hlade ostatak plina koji potom prolazi kroz J-T ekspanzijski ventil. U ovom procesu se znatno smanjuju gubitci, a to se postiže intenzivnim hlađenjem u ekspanzijskoj turbini.

U ovaj proces se može uključiti još jedan izmjenjivač topline uz čiju pomoć bi se još povećala iskoristivost rashladnog učinka koji je dobiven u ekspanzijskoj turbini i J-T ventilu. Količina energije potrebne za ukapljivanje prirodnog plina je uvelike smanjena u odnosu na prethodni način i iznosi 1817 kJ/kg, prema [1].

2.6.4 Kaskadni ciklusi ukapljivanja prirodnog plina

Ciklusi u kojima se koriste ugljikovodici od prije dobiveni iz prirodnog plina za smanjenje temperature metana plinovitog stanja na temperaturu vrenja -162 °C nazivaju se kaskadni ciklusi.

Razlikujemo dva kaskadna ciklusa ukapljivanja, prema [1]:

- klasični kaskadni ciklus,
- -integrirani kaskadni ciklus.

2.6.4.1 Klasični kaskadni ciklus

Prirodni plin prolazi kroz tri niza izmjenjivača topline, koja su predviđena za rad pri vrlo niskim temperaturama.

Proces se odvija prolaskom kroz niz izmjenjivača topline s propanom pri radnom tlaku kompresora od 9,5 bara, zatim prolazi kroz niz izmjenjivača topline s etilenom pri radnom tlaku

kompresora od 15,5 bara, i naposljetku prirodni plin prolazi kroz niz izmjenjivača topline s metanom pri radnom tlaku kompresora od 26 bara. U praksi ovaj navod od niz izmjenjivača može dostići veliki broj, a to je oko 50 izmjenjivača topline koji su povezani sa složenim sustavom cjevovoda.

Energija koja je utrošena za ukapljivanje jednog kilograma prirodnog plina je nešto niža nego što je to slučaj kod procesa ukapljivanja prema Claudeu i iznosi 1400 kJ/kg, prema [1].

2.6.4.2 Integrirani kaskadni ciklus

Isto kao i prethodni proces, klasični kaskadni ciklus ukapljivanja prirodnog plina, integrirani kaskadni ciklus je izveden kao slijed kondenzacija pod tlakom i niskim temperaturama isparivanja. U ovom slučaju nailazimo na različitost u odnosu na klasični kaskadni ciklus a to je da je rashladno sredstvo smjesa nekoliko fluida čije se temperature stalno mijenjaju u funkciji količine kondenzata.

Rashladno sredstvo je načinjeno od:

- dušika 3%,
- butana 4%,
- etana 28%,
- metana 31%,
- propana 16%,
- etilena 18%.

Količina utrošene energije za ukapljivanje jednog kilograma prirodnog plina u integriranom kaskadnom ciklusu je 1138 kJ/kg, prema [1].

Osnovna razlika između ta dva kaskadna ciklusa je u tome što se u integriranom kaskadnom ciklusu temperatura rashladnog medija stalno mijenja te na taj način osigurava bolju izmjenu topline s protustrujnim izmjenjivačima topline.

Ukapljivanje prirodnog plina ovim načinima zahtjeva najmanje utrošene energije po kilogramu plina.

2.6.5 Odvajanje teških ugljikovodika

Tijekom određenog stupnja procesa, kada je prirodni plin djelomično ukapljen pri temperaturi od -60 °C, odvajaju se teži sastojci prirodnog plina i šalju u frakcijsku jedinicu.

Ugljikovodici koji se dobivaju iz prirodnog plina su: etan, butan, n-butan, i-butan i primarni benzin, prema [1].

Benzin se skladišti dok se butan i propan mogu skladištiti i komercijalno koristiti ili ponovo ubrizgati u ukapljeni prirodni plin.

2.6.6 Odvajanje dušika

Ovaj proces se odvija isključivo radi smanjenja troškova transporta i trošenja dodatne energije za ukapljivanje dušika. U prirodnom plinu se, inače, može naći veća ili manja količina dušika, prema [1].

2.7 Svojstva ukapljenog prirodnog plina

Prirodni plin je bezbojna i bezmirisna tekućina, formirana od tvari koja je na temperaturi i tlaku okoline u plinovitom stanju.

International Maritime Organization (IMO) je dao određeniju definiciju koja povezuje tlak i temperaturu, prema [1]:

„Ukapljeni plin je tekućina koja ima tlak pare iznad 2,8 bar na temperaturi od 37,8 °C.“

Poznavanje termodinamičkih i fizičkih karakteristika ukapljenoga prirodnog plina od velike je važnosti za konstrukciju i optimizaciju instalacija za ukapljivanje, prijevoz, skladištenje i isparivanje plina.

Molarna masa ukapljenog prirodnog plina je od 16,5 kg/kmol do 18,9 kg/kmol. Njegova gustoća se kreće od 430 do 480 kg/dm³, ovisno o temperaturi, tlaku i sastavu. Određivanje gustoće LNG-a je vrlo važno iz komercijalnih razloga. Na osnovi gustoće plina računa se težina prevezenog plina. Zahtijevani stupanj točnosti je za gustoću 0,1%. Jedan kubični metar ukapljenog prirodnog plina na tlaku okoline daje približno 570 do 600 metara kubnih prirodnog plina.

Tablica 2.2. Osnovna svojstva UPP-a

Svojstvo	Vrijednosti
Gornja ogrijevna vrijednost, H_g	6,66 kWh/L (24 MJ/L)
Donja ogrijevna vrijednost, H_d	5,83 kWh/L (21 MJ/L)
Gustoća, ρ	0,43 do 0,48 kg/L
Relativna gustoća, D	$D = 0,45$ (lakši od vode)
Molarna masa, M	$M = 16,5$ do 18,9 kg/kmol
Područje eksplozivnosti u zraku	5 od 15%

3 STLAČENI PRIRODNI PLIN (SPP)

Na hrvatskom jeziku stlačeni prirodni plin (SPP) poznat je na engleskom jeziku kao Compressed Natural Gas (CNG). Često se SPP zamijenjuje s UPP-om, to je zapravo isti plin samo je SPP komprimiran, a UPP je ukapljen. Prirodni plin je fosilno gorivo koje se nalazi na prirodnim naftnim poljima (nalazištima). SPP dobiva se komprimiranjem prirodnog plina koji se izvlači iz nalazišta, prema [8]. Prije korištenja prirodnog plina kao gorivo, (kao i prije ukapljivanja prirodnog plina) potrebno je izdvojiti sve sastojke osim metana, kao što su: Propan, Butan, Etan i ostali spojevi čija je masa molekule veća od mase molekule metana, te isto tako i Helij i Dušik.

Upotreba prirodnog plina u stlačenom obliku je raznovrsna. Upotrebljava se u kućanstvu, koristi se kao sredstvo za grijanje, u industriji itd., ali u zadnje vrijeme sve više se javlja kao gorivo za pogon motornih vozila.

3.1 Svojstva stlačenog prirodnog plina (SPP-a)

Sastoji se najvećim dijelom od metana CH_4 (90%), te je bez boje i mirisa. SPP je nezapaljiv ali je eksplozivan. Metan je najjednostavniji ugljikovodik iz porodice svih ugljikovodika koji se pojavljuju u SPP-u. Preostali dio su ugljikovodici, dušik i ugljični dioksid.

Tablica 3.1. Osnovna svojstva SPP-a

Svojstvo	Vrijednosti
Gornja ogrijevna vrijednost, H_g	10,28 kWh/m ³ (37,010 MJ/m ³)
Donja ogrijevna vrijednost, H_d	9,26 kWh/m ³ (33,338 MJ/m ³)
Gornji Webbeov broj, W_g	13,6 kWh/m ³ (49,0 MJ/m ³)
Gustoća, ρ	0,731 kg/m ³
Relativna gustoća, D	$D = 0,57$ (lakši od zraka)
Molarna masa, M	$M = 0,01632$ kg/kmol
Udio CO_2 u dimnim plinovima, $\text{CO}_{2\text{max}}$	$\text{CO}_{2\text{max}} = 11,84\%$
Područje eksplozivnosti u zraku	5 od 15%

Tablica nam prikazuje svojstva SPP-a. Ako svojstva navedena u tablici 3. usporedimo s svojstvima UPP-a prikazana u tablici 2., vidimo kako su gornja (H_g) i donja (H_d) ogrijevna vrijednost SPP-a približno 600 puta manje u odnosu na vrijednosti za UPP. Isto tako, gustoća SPP-a je za oko 600 puta manja u odnosu na UPP. Transportiranje SPP-a je teže nego UPP-a zbog navedene razlike u gustoći, pa zato se i UPP koristi više nego SPP kao zamjensko gorivo.

3.2 Stlačeni prirodni plin kao gorivo za motore s unutarnjim izgaranjem

Prirodni plin može izgarati u motorima s unutarnjim izgaranjem na više načina pa se općenito može koristiti i u Ottovim i u Diesellovim motorima, uz odgovarajuće prerade. Prednost upotrebe SPP-a za pogon motora je ispuštanje upola manje štetnih plinova u odnosu na Diesellove motore koji ispunjavaju EURO 2 normu. Nadalje prednost je u smanjenju buke motora, nižoj cijeni po litri goriva u odnosu na komercijalna goriva (benzin i diesel), prema [8]. SPP ima i nedostatke, jedan od nedostataka je to što se prirodni plin tlači u spremnike na 200 bara (20 MPa), što nameće visoke kriterije prilikom konstruiranja spremnika, te odabira materijala, prema [9]. Stlačeni prirodni plin izgaranjem daje manje dušičnog oksida, ugljičnog dioksida i sumpora od benzina, te se smatra jednim od najčišćih fosilnih goriva.

U nastavku navodimo još neke od nabitnijih prednosti i nedostataka stlačenog prirodnog plina kao goriva za motore s unutarnjim izgaranjem.

Prednosti stlačenog prirodnog plina, prema [8]:

- duži vijek trajanja motora,
- komponente u vozilu ostaju čišće zbog boljeg izgaranja plina,
- manji trošak pri servisu zbog rjeđeg otkaza dijelova u vozilu,
- poticaj od strane države pri ugradnji i korištenju plina,
- bolja učinkovitost u odnosu na klasična goriva,
- smanjenje neugodnih mirisa u usporedbi s dieselskim gorivom.

Nedostaci stlačenog prirodnog plina, prema [8]:

- SPP povećava težinu spremnika 5 do 7 puta,
- smanjuje se snaga motora,
- umanjena je autonomija u odnosu na vozila na benzin ili dizel,
- mali broj punionica,
- upotreba zahtjeva informiranost i obuku,
- periodično ispitivanje rezervoara,
- visoke investicije,
- nove vrste propisa i birokracije.

4 UKAPLJENI NAFTNI PLIN (UNP)

Ukapljeni naftni plin, kasnije UNP, je smjesa zasićenih ugljikovodika propana i butana, te raznih primjesa, ponajviše propena, butena, etana i etena u različitim omjerima, koji su kod standardnog stanja u plinovitom obliku a kod relativno niskih pretlaka ili temperatura prelaze u kapljevito stanje.

Dobiva se pri preradi prirodnog plina ili kao nusprodukt prerade nafte. Ukapljenjem mu se volumen smanjuje za približno 300 puta. Ukapljeni naftni plin je bezbojan i nema mirisa, teži je od zraka pa se skuplja po podu. Vrlo je zapaljiv, te teži stvaranju čađe pri izgaranju žutim plamenom, prema [2].

Prema sadašnjim hrvatskim normama ukapljeni naftni plin je svaki plinski proizvod čiji tlak nije veći od tlaka dopuštenog za trgovački propan, te čiji tlak para prelazi 1,25 bar pri temperaturi od 40 °C. Tlak para je tlak UNP-a pri 40 °C u uravnoteženom stanju s kapljevnom, prema [3].

4.1 Povijesne primjene

Još petstotinjak godina prije Krista sežu prvi podaci o primjeni plinova za izgaranje, u starom Rimu se strujom prirodnog plina potpaljivala vječna vatra. Nešto slično je Marco Polo zabilježio u Bakuu tijekom 13. stoljeća.

Sve do početka 19. stoljeća, gorivi se plinovi nisu značajnije koristili. 1802. godine James Watt i njegov suradnik James Murdoch u pogon su pustili prvi sustav plinske javne rasvjete. Nakon toga je nastupio zamah u kojem se plin počeo koristiti za grijanje kućanstava, kasnije i kao gorivo u industriji i za pogon vozila.

Prvi puta je proizveden ukapljeni plin iz nafte 1870. godine u Njemačkoj, korišten je za rasvjetu željezničkih odjeljaka, a prvi puta upotrebljen na liniji Berlin-Breslau. Ukapljeni naftni plin današnjih svojstava prvi puta je proizveden 1904. godine od strane Hermann Blaua u Augsburgu, prema [2].

Za pogon motornih vozila ukapljeni naftni plin je prvi puta korišten 1920. godine, u SAD-u, gdje je i započela njegova organizirana trgovina. U razdoblju drugog svjetskog rata došlo je do povećanja primjene ukapljenog naftnog plina kao zamjene za benzin u vozilima.

Nakon drugog svjetskog rata dolazi do povećanja proizvodnje i primjene ukapljenog naftnog plina u većem dijelu Europe, npr u Njemačkoj, Italiji, Francuskoj, Belgiji, Nizozemskoj i Luksemburgu. U tim zemljama je prije rata bio izgrađen sustav distribucije plina kućanstvima, ali za vrijeme rata uništen.

Danas se najviše koristi kao gorivo u kućanstvima, u ugostiteljstvu, poljoprivredi i industriji, te za pogon motornih vozila. U Hrvatskoj je ukapljeni naftni plin prisutan oko pola stoljeća, i proizvodi se u rafinerijama u Rijeci i Sisku, i u pogonu za preradu plina u Ivanić Gradu.

4.2 Proizvodnja ukapljenog naftnog plina

Prirodni plin i nafta su osnovne sirovine za proizvodnju ukapljenog naftnog plina. Oko 60% ukupne proizvodnje otpada na postrojenja za preradu prirodnog plina bogatog ugljikovodicima s tri ili četiri atoma ugljika, dok ostatak proizvodnje otpada na rafinerije za proizvodnju nafte, prema [2].

4.2.1 Proizvodnja iz prirodnog plina

Osnovni sastojci ukapljenog naftnog plina su propan i butan, u manjem ili većem omjeru sudjeluju u sastavu sirovog prirodnog plina. Pri preradi sirovog prirodnog plina izdvajaju se viši ugljikovodici, tijekom procesa razdvajanja nastaju etan, propan, n-butan, izo-butan. Mješanjem njihovih struja u odgovarajućem omjeru nastaje ukapljeni naftni plin.

Za odvajanje viših ugljikovodika postoje dvije osnovne skupine postupaka. U prvu skupinu se ubrajaju postupci bez hlađenja ili uz umjereno hlađenje, kao što su: apsorpcija, adsorpcija, kompresija i jednostupanjsko vanjsko hlađenje. U drugu skupinu ubrajaju se kriogeni postupci; višenamjensko vanjsko hlađenje te ekspanzijski postupci s vanjskim hlađenjem i s hladnom komorom.

Izbor postupaka ovisi o ulaznom plinu, njegovom tlaku, željenom udjelu pojedinih proizvoda, te mogućim uštedama pri proizvodnji, prema [2].

4.2.2 Proizvodnja iz nafte

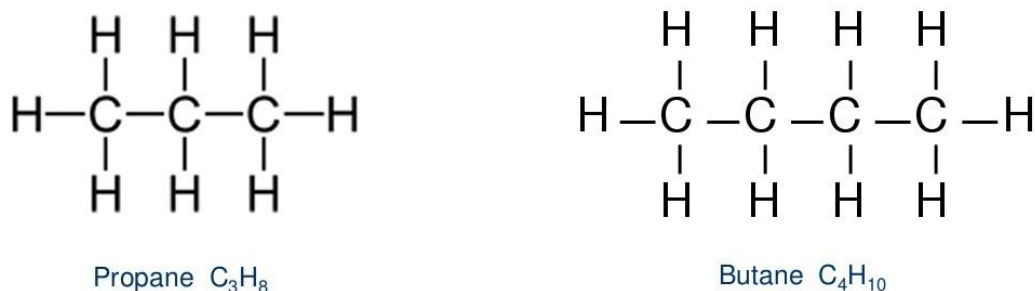
Kao što je i prije navedeno ukapljeni naftni plin se dobiva iz nafte, njenom rafinerijskom preradom. Jedan dio ugljikovodika koji čine ukapljeni naftni plin izdvaja se već u kolonama za frakcijsku destilaciju u kojima se prije svega proizvode laki benzin, petrolej, loživo i plinsko ulje, te teži ostaci.

Takav ukapljeni naftni plin nije pogodan za uporabu jer sadrži previše sumpora, pa se često dalje prerađuje ili koristi kao gorivo u samom procesu prerade.

Daljni postupci prerade u kojima se odvaja najviše sastojaka ukapljenog naftnog plina su: krekiranje, hidriranje i reformiranje.

4.3 Svojstva ukapljenog naftnog plina

Ukapljeni naftni plin je smjesa zasićenih nižih ugljikovodika propana i butana, koji su kod normalnog stanja u plinovitom obliku, a kod relativno niskog pritiska, već od 1,7 bar, prelaze u kapljevito stanje. Volumen im se smanji za čak 270 puta. Upravo u tome leži i njegovo glavno svojstvo, a to je da se veoma lako i sigurno može prevoziti i skladištiti kao kapljevina a koristiti kao plin, prema [2].



Slika 4.1. Strukturne formule propana i butana

Ukapljeni naftni plin pojavljuje se u dva stanja, kapljevito i plinovito. Pod „stanje“ misli se na agregatno stanje. Osim „stanja“ pojavljuje se u tri faze: kapljevita, parovita i plinovita. Faza se odnosi na ponašanje plina u spremnicima pri ravnotežnim uvjetima. Za prelazak iz jedne u drugu fazu ili stanje, potrebno je dovesti toplinu.

U zatvorenom spremniku na temperaturi okoline uvijek se nalaze dvije faze: kapljevita i parovita koji su u međusobnoj ravnoteži. Parovita faza je nastala uzimanjem topline iz neposredne okoline. Dok u zatvorenom spremniku vlada stanje ravnoteže, ne dolazi do nikakvih promjena, pri tome se misli na dodatno isparavanje kapljevite faze ili ukapljivanje već parovite faze. Do takvih promjena može doći promjenom temperature ili tlaka unutar spremnika. Plinska faza nastaje nakon parovite uz daljnje dovodenje topline (isparivač) spremniku, a njezina svojstva se razlikuju od parovite faze.

Ukapljeni naftni plin zapravo nastaje mješanjem trgovačkog propana i butana u odgovarajućem omjeru, što ovisi o načinu proizvodnje i zahtjevima na kakvoću.

Trgovački propan ima sastav plina u kojem je sadržano minimalno 95% propana s manjim udjelom propena, dok ostaci čine etan, eten, butan i buten. Isto tako trgovački butan sastoji se od minimalno 95% butana i butena, odnosno njihovih izomera, a ostalih 5% čine propan, propen, pentan i penten odnosno njihovi izomeri.

Osim glavnog sastojka, ukapljeni naftni plin sadrži i gotovo nezamjetne udjele neugljikovodičnih tvari kao što su: voda, dušik, kisik, amonijak, sumpor i njegovi spojevi. Od navedenih, voda, amonijak i sumpor se ubrajaju u štetna onečišćenja.

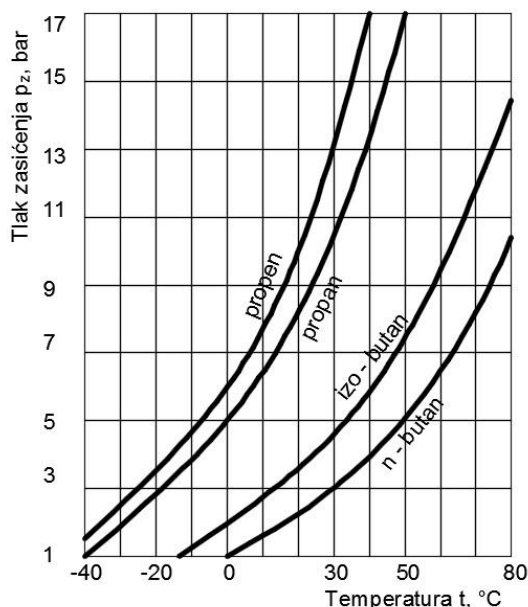
Zimi voda uzrokuje smrzavanje na nekim dijelovima instalacija, a osim toga stvara čvrste hidrate spajajući se s nekim ugljikovodicima. Sumpor je otrovan (sumporovodik), pri izgaranju uzrokuje smetnje. Dolazi do onečišćavanja okoliša sumpornim spojevima i nastajanje agresivnih spojeva u reakciji s vodom iz dimnih plinova. Amonijak je pak korozivan, posebice na dijelove instalacije koji su napravljeni od bakra ili njegovih legura.

Kako je ukapljeni naftni plin bezbojna i bezmirisna tekućina dodaju mu se tvari, odoranti (na bazi merkaptana), koji pomažu u njegovom otkrivanju prilikom curenja. Najčešći odorant koji se dodaje u ukapljeni naftni plin kako bi se otkrio prilikom istjecanja je etilmerkaptan u omjeru od 12 g/m^3 , ili tiofen (tetrahidrotiofen) u omjeru 77 g/m^3 , prema [2]. LPG je gušći od zraka, pri propuštanju se skuplja na dnu prostorija. Zbog mogućeg istjecanja i sakupljanja u podrumskim prostorijama, motorna vozila s opremom za uporabu LPG-a ne smiju se parkirati u podzemnim garažama (Austrija, Njemačka, Italija).

Osim za dodavanje mirisa, dodaju mu se i tvari kojima se poboljšavaju svojstva samog LPG-a. Jedna od tvari koja se dodaje je metanol. Metanol se dodaje kao sredstvo protiv smrzavanja zimi u omjeru od 1 do 1,5 litara metanola na jedan metar kubni plina.

4.3.1 Tlak zasićenja

Najvažnija veličina kojom se opisuje ponašanje ukapljenog naftnog plina upravo je tlak zasićenja. Taj tlak je zapravo tlak kod kojeg je dvofazni sustav unutar spremnika u ravnoteži. On ovisi samo o vrsti tvari i temperaturi, prema [2].



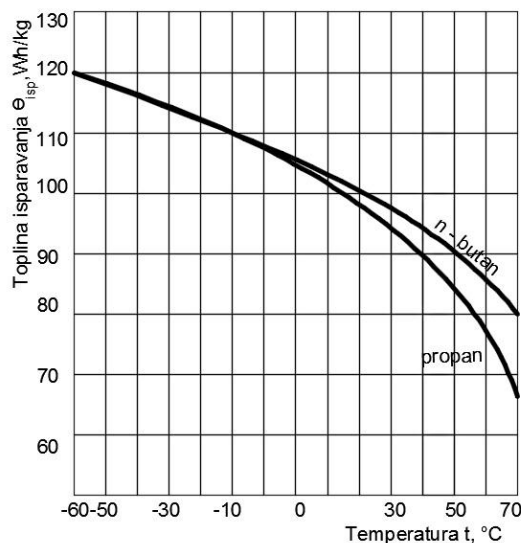
Slika 4.2. Krivulje zasićenja nekoliko važnijih sastojaka ukapljenog naftnog plina

Kao što je prije navedeno ukapljeni naftni plin je smjesa, pa sami tlak zasićenja ovisi o udjelu osnovnih sastojaka, propana i butana. Ono što se može reći je da porastom butana u smjesi, tlak zasićenja se smanjuje, na nekim temperaturama čak prelazi u potlak.

4.3.2 Toplina isparivanja i specifični toplinski kapacitet

Pri promjeni agregatnoga stanja ukapljenog naftnog plina potrebno je dovesti određenu toplinu kako je i prije rečeno, ta količina topline naziva se latentna toplina koja ovisno o promjeni može biti, prema [2]:

- toplina isparivanja (kapljevito u plinovito stanje),
- toplina taljenja (iz čvrstog u kapljevito stanje),
- toplina sublimacije (iz čvrstog u plinovito stanje).



Slika 4.3. Dijagram toplina isparavanja propana i n-butana pri normalnom tlaku

Toplina isparavanja odnosno kondenzacije je veličina koja nam pokazuje koliko je energije potrebno dovesti kako bi se cjelokupna količina kapljevine prevela u plin. Ovisna je o temperaturi, te opada s njenim povišenjem. Iskazuje se kao specifična toplina isparavanja po masi tvari. U praktičnoj primjeni treba voditi računa da prije isparava propan koji je lakši sastojak, a u spremniku dulje ostaje butan koji je teži sastojak. Prema tome njihov se omjer mijenja tijekom uporabe, što može uzrokovati smetnje, posebice pri nižim temperaturama.

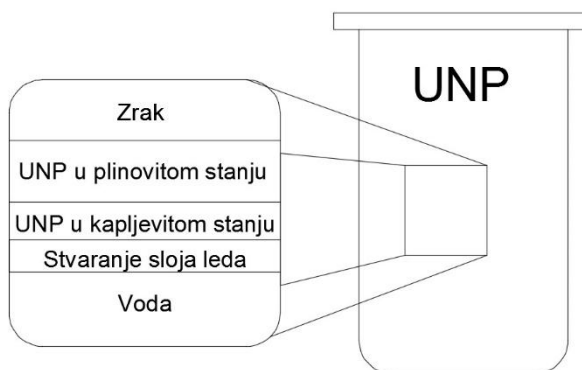
Specifični toplinski kapacitet nekog sastojka pokazuje nam koliko je potrebno dovesti topline određenoj količini tvari kako bi joj se temperatura povećala za 1 °C, a njegova vrijednost mijenja se s promjenom temperature. Ukapljeni naftni plin se javlja u dva stanja, točnije može se koristiti u dva agregatna stanja pa zbog toga imamo dvije vrste specifičnog toplinskog kapaciteta. Kod svakog stanja specifični toplinski kapacitet može biti pri konstantnom tlaku ili volumenu.

4.3.3 Gustoća, relativna gustoća i ovisnost volumena o temperaturi

Relativna gustoća ukapljenog naftnog plina u plinovitom stanju je veća od relativne gustoće zraka. Kod nekontroliranog istjecanja dolazi do nakupljanja plina pri dnu prostorije, gdje se stvara eksplozivna smjesa. Ukapljeni je naftni plin u kapljevitom stanju lakši od vode, pa u njoj

pliva, no kako do takvog stanja dolazi pri nižim temperaturama, na slobodnoj površini nastaje sloj leda.

Uz relativnu gustoću, određenu u odnosu na gustoću zraka, postoji i specifična težina koja je rezultat omjera gustoće ukapljenog naftnog plina u kapljevitom stanju pri 15 °C i gustoće vode pri 15 °C. Specifična težina se koristi pri određivanju potrebnog volumena punjenja spremnika, prema [2].



Slika 4.4. Ukapljeni naftni plin je teži od zraka i lakši od vode

Pri povišenju temperature dolazi do promjene volumena, toplinskog rastezanja kapljevite faze ukapljenog naftnog plina. Upravo zbog toga se spremnici s ukapljenim naftnim plinom ne smiju puniti do samoga vrha, već se mora ostaviti prostor za parovitu fazu i rastezanje kapljevite faze, prema [2].

4.3.4 Osnovne mjere sigurnosti pri uporabi

Odorant je tvar koja ukapljenom naftnom plinu daje prepoznatljiv miris. Omogućava njegovo otkrivanje u slučaju istjecanja iz instalacija. Miris odorantnog ukapljenog plina je oštar, pa se lako osjeti. Tvari koje se dodaju, najčešće etilmerkaptan ili tiofen, prema [2], ne utječu na ponašanje ukapljenog naftnog plina pri izgaranju. Netopiv je u vodi, od vode je lakši i pliva na njoj, pa se ne ubraja u tvari štetne za vodu kao neka druga goriva. Neotrovan je ali preveliki udio u zraku može uzrokovati gušenje. Izravno udisanje para je štetno, ima narkotično djelovanje odnosno izaziva pospanost. Najveći dopušteni udio propana i butana u zraku prostorije iznosi 1000 ppm (0,1%), prema [2].

Ako ukapljeni naftni plin u kapljevitom stanju dođe u dodir s kožom dolazi do njegovog naglog isparivanja, što može uzrokovati teške ozljede, smrzotine.

Područje eksplozivnosti je veoma usko i u niskim granicama; od 2% do 10%; prema [2], pa u prostorijama u kojima se nalazi instalacija nužno je dobro prozračivanje. Takve prostorije se označavaju odgovarajućim natpisima ili oznakama. Spremnici ili boce ne smiju se držati u prostorima ispod razine zemlje i tamo gdje postoji mogućnost njegovog istjecanja i nakupljanja u kanalima, oknima i niže smještenim prostorijama.

Prema našim propisima pri radu s ukapljenim naftnim plinom određeni su tzv. opasni prostori u kojima su prisutne ili se mogu očekivati eksplozivne smjese u količinama koje zahtijevaju posebne mjere pri konstruiranju, ugradnji ili uporabi električnih uređaja i instalacija.

Podijeljene su u zone opasnosti na osnovi učestalosti pojave eksplozivne smjese, prema [2]:

- zona opasnosti 0: prostor u kojem je eksplozivna smjesa prisutna tajno ili duže vrijeme;
- zona opasnosti 1: prostor u kojem je moguća prisutnost eksplozivne smjese pri normalnom radu;
- zona opasnosti 2: prostor u kojem se prisutnost eksplozivne smjese ne očekuje pri normalnom radu, a njezina prisutnost je rijetka i kratkotrajna.

Ukapljeni naftni plin nema samo djelovanje na čovjeka i okoliš, već i na različite druge tvari, posebno na materijale instalacije. Propan i butan zbog male viskoznosti prodiru u poru strukturu nekih metalnih materijala, čime se njihova mehanička svojstva mogu promijeniti. Osim navedenog ukapljeni naftni plin u plinovitom i kapljevitom stanju otapa neke organske tvari, većinu masti, ulja i lakova, te prirodni kaučuk. Upravo zbog toga za instalacije ukapljenog naftnog plina preporučuju se samo masti životinjskog i biljnog podrijetla (ricinusovo ulje, loj) s dodanim grafitom, a za brtvljenje samo umjetni materijali (teflon, neopren), prema [2].

5 SKLADIŠTENJE I TRANSPORT PRIRODNOG PLINA

5.1 Povijest spremnika za ukapljeni prirodni plin

Prvi spremnici za ukapljeni prirodni plin pojavljuju se četrdesetih godina prošloga stoljeća. Jedan od prvih izrađen je u Clevelandu u SAD-u. Kapacitet svakog od spremnika je 2500 m³, imali su dvostruku stijenku od čelika legiranog s 3,5% nikla. Između stijenki je bila plutena izolacija. Nakon izvjesnog vremena i pokazanog dobrog korištenja izgrađen je četvrti spremnik od 4500 m³, ali ovaj nije sadržavao istu izolaciju, već od mineralne vune.

Nakon tri godine dolazi do katastrofalne eksplozije i s time se usporava razvoj LNG industrije. Osim toga, dolazi do znatnog pooštavanja uvjeta konstruiranja i skladištenja spremnika. Ovi uvjeti se ponajviše odnose na područje oko spremnika, hlađenje spremnika, mogućnost zbrinjavanja, propuštanja, materijala, prema [1].

5.2 Opći zahtjevi za spremnike LNG-a

Zahtjevi koje bi suvremeni spremnici za prirodni ukapljeni plin trebali ispunjavati, prema [1]:

- osigurati potpunu nepropusnost plina i tekućine,
- izdržati sva opterećenja proistekla od tlaka i temperature plina,
- u posebnim slučajevima zadržati nepropusnost,
- mogućnost ulaska u spremnike radi potrebe održavanja,
- materijali zadovoljavati uvjete vezane za tvrdoću i krhkost u odnosu na temperaturu,
- izolacija mora osigurati što manje isparivanja plina

5.3 Materijali i izolacija spremnika

Osnovni materijali za izradu LNG spremnika jesu: čelik legiran s 9% nikla, aluminijska legura (Al4,5Mg0,7Mn), austenitni čelici i Invar (Fe - 36Ni), prema [4]. Aluminijska legura se sastoji od aluminija legiranog s 4,5% magnezija i 0,7% mangana, dok je Invar legura željeza s 36% nikla. Svi materijali koji se koriste za izradu LNG spremnika imaju zadovoljavajuću žilavost pri veoma niskim temperaturama. To svojstvo je važno kod konstruiranja spremnika.

Što se izolacije tiče uobičajeno se koriste: perlit, mineralna vuna, poliuretanska pjena, PVC, balsa drvo, prema [1].

5.4 Podjela spremnika za LNG

Spremnici za LNG mogu se podijeliti na tri načina, prema [1]:

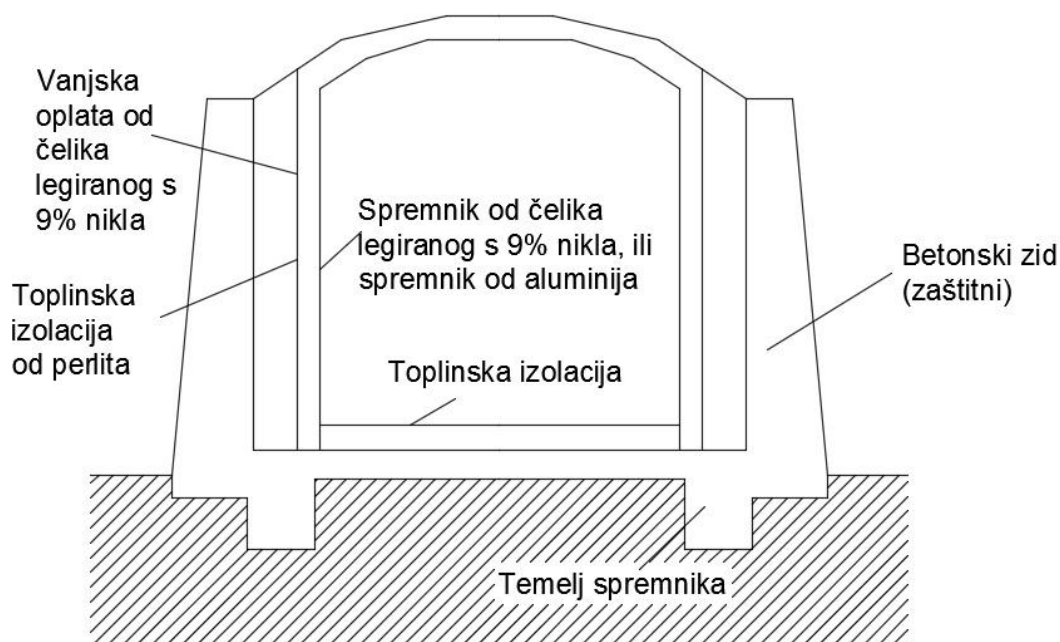
- prema mjestu: ukopane ili podzemne; djelomično ukopane; nadzemne,
- prema vrsti: samonosivi spremnici, membranski spremnici.

5.4.1 Samonosivi spremnici

Samonosivi spremnik ima dvostruku stijenku od koje je izrađen, zapravo od čega se sastoji takav spremnik su dva spremnika jedan u drugome. Unutarnji spremnik ima stalan dodir s tekućim plinom te je neovisan o vanjskoj oplati. Unutarnji spremnik je izrađen od čelika legiranim s 9% nikla ili od aluminija. Materijali zadržavaju svojstvo žilavosti pri temperaturi skladištenja ukapljenog prirodnog plina. Ta temperatura je $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$, prema [4].

Do sada su se, na vanjskoj oplati, trebali zadovoljiti uvjeti nepropusnosti na tlaku plinske faze i nosivost težine izolacijskog sloja. Sami izolacijski sloj koji je spomenut nalazi se između dva sloja stijenki, te je pod tlakom dušika.

Izolacija je izrađena od perlita, dok se vanjska oplata izrađuje od ugljičnog čelika. Tlak u spremnicima je oko 1,1 bar, prema [1]. Pošto plin konstantno isparava, količina samog isparavanja na terminalu ovisi o debljini izolacije i veličini spremnika.



Slika 5.1. Spremnik s armiranim betonskim zidom

Sada, za suvremene spremnike načinjena su neka poboljšanja, koja su uvjetovana maksimalnom zaštitom okoline.

Neka od rješenja su, prema [1]:

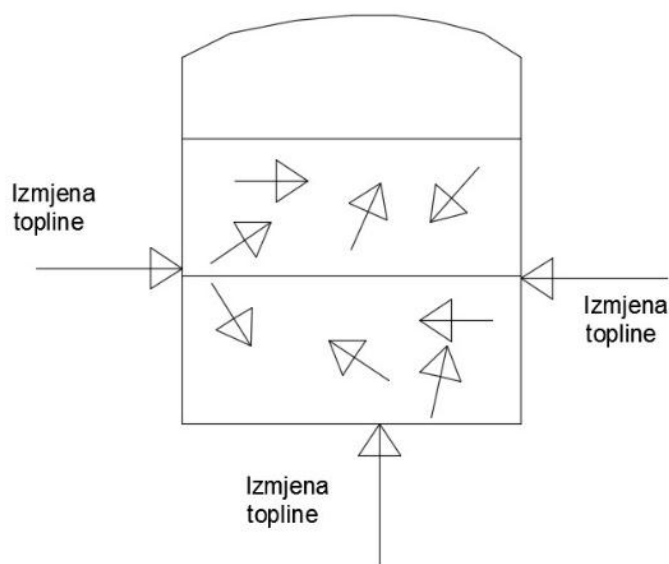
- spremnici od čelika legiranog s 9% nikla, okruženog s armiranim betonskim zidom iste visine kao i spremnik. Između stijenki je izolacija.
- Spremnici s prvom pregradom od čelika legiranog s 9% nikla, dok drugu pregradu čini armirani betonski zid koji s unutarnje strane sadrži oplatu od ugljičnog čelika. Ta oplata je nepropusna za pare plina i onemogućava stvaranje vlage u izolacijskom sloju. Izolacijski sloje je isti kao i kod svih drugih spremnika.

5.4.2 Membranski spremnici

U odnosu na samonosive spremnike, kod membranskih spremnika unutarnji spremnik osigurava samo nepropusnost plina, dok težinu ukapljenog plina osigurava armirani napregnuti betonski omotač. Membrana je izrađena od 304 (X2CrNi18-9) ili 304L (X2CrNi18-10) nehrđajućeg čelika, prema [5]. To su austenitni nehrđajući čelici legirani s 18% kroma i s 9% odnosno 10% nikla. Izolacija je izrađena od PVC ili poliuretanskih ploča, kutija s perlitom ili od balsa drveta. Isto kao i samonosivi spremnici, membranski spremnici se smatraju kao oni s dvostrukom stijenkom jer vanjski betonski sloj može zadržati propuštanje ukapljenog plina.

5.5 Ponašanje LNG-a u spremnicima

Ponekad dolazi do stvaranja slojeva plinova različite gustoće ili stratifikacije unutar spremnika. Stvaranje stratifikacije nije toliko veliki problem ako se na donjem dijelu spremnika nalazi plin veće gustoće, a što se postiže punjenjem spremnika s donje strane. Ako se s donje strane nađe plin koji ima manju gustoću, stratifikacija postaje nestabilna, točnije dolazi do prevrtanja plinova u spremniku. Razlog tome je izmjena topline s okolinom u spremniku, što stvara kretanje plinova unutar spremnika.



Slika 5.2. Shema procesa stratifikacije u dva sloja

Zbog pomicanja plinova unutar spremnika dolazi do velikog isparavanja plina na površini kapljevine što može dovesti do naglog porasta tlaka i otvaranja ispušnih ventila.

Kako bih se izbjegla pojava stratifikacije slojeva LNG-a u spremniku postoji nekoliko načina punjenja spremnika, prema [1]:

- pomoću dva cjevovoda na vrhu i dnu spremnika,
- preko sapnica za miješanje, postavljenih na određenoj visini i centrifugalno usmjerenih,
- preko perforiranih cijevi.

Osim načina punjenja, o prevrtanju ovisi i koliko često ćemo puniti i prazniti spremnik. Ako se to radi često onda se plinovi bolje mješaju i smanjuje se mogućnost stratifikacije.

5.6 Prijevoz ukapljenog prirodnog plina brodovima

Postoje mnoga ograničenja prilikom prijevoza ukapljenog prirodnog plina tankerima. Kroz povijest pravila su se uvelike promijenila i stalno se proširuju, te su uvijek u svrhu povećanja sigurnosti. Ta pravila su, prema [1]:

- ne dovesti u kontakt LNG s materijalima koji na toj temperaturi postaju lomljivi,
- ne dopustiti stvaranje eksplozivne smjese ulaskom plina u prostor sa zrakom,
- udaljiti sve zapaljive izvore iz područja gdje bi plin i zrak mogli doći u dodir.

Prvo pravilo nam ukazuje na zahtjeve konstrukcije i na odabir materijala spremnika. Drugo pravilo nam ukazuje na strujanje plina i tekućine kroz cjevovode, a treće pravilo definira opasna mjesta u kojima se instalira specijalna električna oprema. Prilikom prijevoza može doći do

nasukavanja ili do sudara trupa broda, pa su definirana pravila postavljanja spremnika unutar broda i dimenzije spremnika u odnosu na dimenzije broda.

Trup broda koji prevozi LNG uz nasukavanje i sudare može biti izložen, prema [1]:

- dinamičkom naprezanju zbog tereta i spremnika,
- toplinskom naprezanju zbog niske temperature tereta.

Upravo zbog toplinskog naprezanja svi brodovi imaju dvostruku oplatu koja ograničava posljedicu oštećenja, poboljšava krutost broda, stvara balastni prostor koje je važan zbog povratnog putovanja. Kod tankera koji prevoze bilo kakvu tekućinu, potrebno je proučiti utjecaj micanja tereta. Micanje broda izaziva i pomicanje tereta koji može postati sinkroniziran i uzrokovati udare na zidove spremnika. Takvo ljuljanje tereta se naziva eng. „sloshing“ (hrv. sinkrono ljuljanje) i uzrokovalo je dosta oštećenja spremnika i crpki u sustavima s membranom.

Takav problem se rješava na različite načine:

- smanjenjem slobodne površine na gornjem i donjem dijelu spremnika,
- povećanjem broja spremnika,
- ojačavanjem donjeg dijela jednog ili dva spremnika,
- u eksploataciji, rizik od sloshinga smanjuje se ograničavanjem razine u spremnicima,
- kod sustava sa samonosivim prizmatičnim spremnicima taj se problem rješava pregradama unutar njih, dok sustavi sa samonosivim sfernim spremnicima nemaju ovaj problem zbog njihova oblika.

5.7 Podjela sustava za LNG na brodovima

Dijele se na, prema [1]:

- samonosive sustave: prizmatični, cilindrični, sferični,
- sustave s membranom: polumembranski, membranski.

Samonosivi sustavi ne čine dio broskog trupa i ne utječu na njegovu čvrstoću, dok membranski sustavi nisu samonosivi, a formirani su od membrana koje termičke dilatacije kompenziraju bez naprezanja membrane.

U transportu tankerima održala su se samo četiri sustava koji se široko primjenjuju, a to su, prema [1]:

- sustav sa samonosivim sferičnim spremnicima,
- sustav sa samonosivim prizmatičnim spremnicima,
- GazTransport membranski sustav (membranski sustav koji se sastoji od dvije membrane izrađene od invara i dva sloja izolacije od drvenih kutija),
- Tehnigaz membranski sustav (membranski sustav koji se sastoji od dvije membrane, dvostruke oplate i balastnih spremnika koji okružuju vanjsku membranu).

5.8 Samonosivi sustavi

5.8.1 Sustavi sa samonosivim sferičnim spremnicima

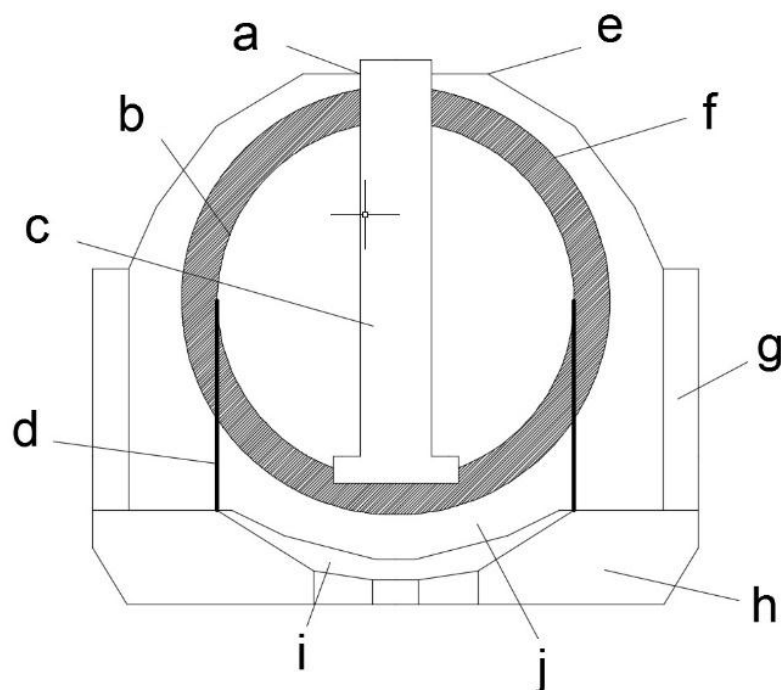
Sastav ovakvoga sustava je od samonosivog sferičnog spremnika naslonjenog na cilindrični nosač koji je zavaren za dno broda. Kroz povijest je razvijeno nekoliko vrsta pričvršćivanja tj. oslanjanja spremnika na dvostruku oplatu. Najboljom i najkomercijalnijom konstrukcijom od svih pokazala se Moss:Rosenberg konstrukcija. U tok konstrukciji sferični spremnik je oslonjen po ekvatorijalnom prstenu na cilindrični nosač, preko kojeg se prenose opterećenja na oplatu. Navedeni prsten je najosjetljiviji dio sustava i predstavlja spoj spremnika i nosača. Za slučaj korištenja aluminijskih spremnika, gornji dio nosača je od aluminijske, i preko posebno legiranog međuprstena je spojen s donjim čeličnim dijelom.

Gornji dio nosača svojom deformacijom ublažava toplinske promjene spremnika, pod time se misli na širenje odnosno skupljanje spremnika. Od čelika legiranog s 9% nikla radile su se prve verzije ovakvog spremnika, no nakon toga, svi noviji brodovi imaju spremnike od aluminijske 5083-0 (AlMg4,5Mn0,7), prema [6]. Aluminijska legura se sastoji od aluminijske u najvećem postotku legiranog s 4,5% magnezija i 0,7% mangana.

Prostor oko spremnika podijeljen je na dva dijela, prema [1]:

- gornji dio i oko cilindričnog nosača,
- donji dio unutar cilindričnog nosača.

Izolacija je napravljena od ploča poliuretanske pjene, također je samonosiva. Pričvršćena je s vijcima koji su jednako raspoređeni po ploči. Izolacija nije direktno spojena s površinom spremnika, na taj način nam olakšava otkrivanje plina u međuprostor i njegovo neometano skupljanje na dnu sustava. Osim svega ovoga, vođeno je računa i o brtvama, točnije prostoru između ploča, a one su ispunjene komprimiranom izolacijskom vunom, no zbog dodatnog smanjivanja toplinskih gubitaka kroz cilindrični nosač, najnovije gradnje imaju bimetalnu prelaznu brtvu (eng. Thermal brake).



Slika 5.3. Shema sustava Moss Rosenberg,

Dijelovi: a) fleksibilna brtva, b) stijenska spremnika, c) toranj, d) cilindrični nosač, e) zaštitna oplata, f) toplinska izolacija, g) balastni spremnik, h) balastni spremnik, i) toplinska izolacija, j) reducirana druga pregrada.

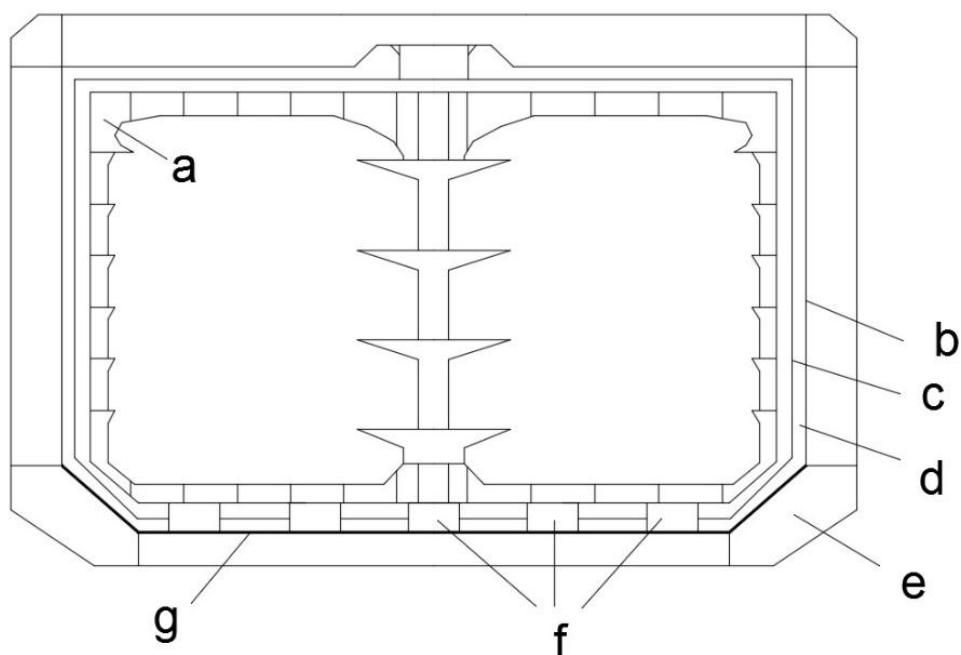
U odnosu na prvu generaciju LNG tankera čiji sustav se sastojao od pet spremnika promjera 36,6 m i ukupnog kapaciteta 130000 m³, noviji brodovi imaju četiri spremnika promjera 39,46 m i ukupnog kapaciteta 125000 m³. Na povratku broda, spremnici se održavaju hladnima sa ostavljenom količinom tereta u spremnikuprema [1].

5.8.2 Sustavi sa samonosivim prizmatičnim spremnicima

IMO International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Gases in Bulk je dao osnovni kriterij za izradu spremnika a to je da se izrade od aluminija. U početku su imali dosta neuspjeha u izgradnji takvih spremnika, ali razvojem tehnologije i posebno metode konačnih elemenata stvaraju svoju konkurentnost u odnosu na druge sustave.

Ovakvi spremnici spojeni su preko nosača na dvostruko dno broda i slobodno su oslonjeni na dvostruku oplatu. Uz pomoć toga se ostvaruje nesmetana toplinska dilatacija.

Izolacija se sastoji od ploča ekspanzirane poliuretanske pjene i fleksibilnih brtvi koje su spojene na vanjsku površinu spremnika. Površina izolacije ponaša se kao zaštitna ograda, a drugu pregradu predstavljaju posude za posušivanje koje se nalaze ispod spremnika.



Slika 5.4. Sustav sa samonosivim prizmatičnim spremnicima,

Dijelovi: a) spremnik, b) dvostruka oplata, c) toplinska izolacija, d) kontrolni međuprostor, e) balastni spremnik, f) nosači spremnika, g) reducirana druga pregrada.

U konstrukciji imamo slobodan prostor između izolacije i broorskog trupa, pa nam je na taj način dostupan za kontrolu i održavanje. Takva konstrukcija pridonosi visokom stupnju sigurnosti. Isto tako ovakav spremnik je podijeljen pregradama uzdužno i poprečno, što nam eliminira pojavu sinkronog ljučenja tereta, a istovremeno i miče ograničenje za visinu ukreaja tereta.

Svi spremnici imaju dvije pumpe, po jednu sa svake strane. U slučaju oštećenja jedne pumpe unutar pregrada nalaze se ventili koji mogu prelijevati teret pomoću druge crpke.

5.9 Sustavi s membranom

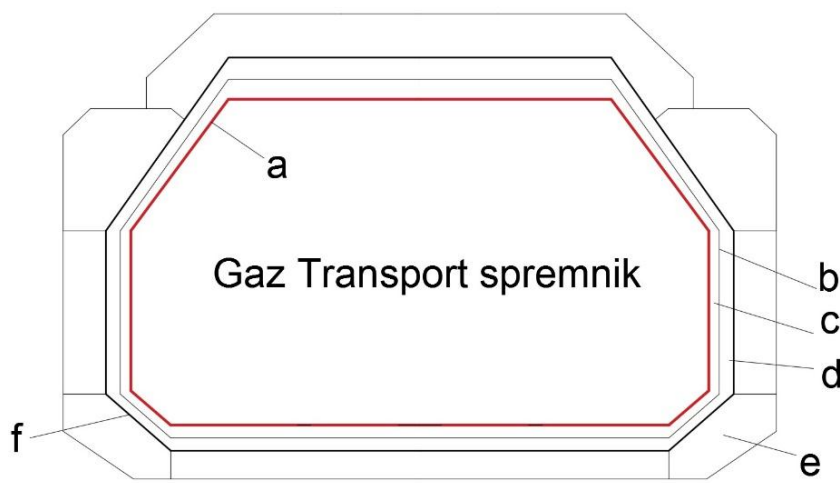
Iza samonosivog sustava sa sfernim spremnikom dolazi drugi najrašireniji sustav za preijevaz LNG-a a to je membranski sustav. Razlikujemo dvije vrste tankih membrana od kojih se sastoje sustavi, a to je od invara (Gaz Transport) i od nehrđajućeg čelika (Technigaz). Te membrane su u izravnom dodiru s teretom. Iza membrane nalazi se izolacija čija je funkcija da štiti oplatu od niskih temperatura i prenosi statička i dinamička opterećenja tereta na oplatu broda.

Sustavi s membranom se dijele na dva tipa sustava, prema [1]:

- Gaz Transport,
- Technigaz.

5.9.1 Membranski sustavi GazTransport – klasični sustav

Ovakav membranski sustav ima metalne membrane od invara, koje se ponašaju kao prva pregrada i u izravnom dodiru su s ukapljenim plinom. Nakon toga slijedi prvi sloj izolacije, pa druge metalne membrane od invara koje glume drugu pregradu i na poslijetku drugi sloj izolacije koja je u dodiru s dvostrukom oplatom. Same membrane od invara debljine (δ) su 0,7 mm. Izrađene su od ploča iste debljine (δ), 500 mm širine (b). Prilikom postavljanja i zavarivanja rubovi ploča su podignuti za 20 mm, prema [1]. Kao što je navedeno sustav u sebi sadrži dvije izolacije koje se zajedno zovu izolacijski sustav. Prva izolacija je između prve i druge membrane, dok je drugi sloj izolacije između druge membrane i dvostruke oplate. Sustav izolacije se sastoji od drvenih kutija koje su ojačane uzdužnim i poprečnim pregradama. Same kutije su ispunjene perlitom, taj materijal ne propušta vodu. U drugom izolacijskom području kutije su pričvršćene vijcima za dvostruku oplatu. Položene su na epoksidnu smolu. Čine kvadratnu mrežu između drvenih gredica iste visine kao i kutije. Širina ploča izolacija jednaka je širini kutija.



Slika 5.5. Shema sustava Gaz Transport

Dijelovi: a) prva membrana, b) druga membrana, c) prvo izolacijsko područje, d) drugo izolacijsko područje, e) balastni spremnici, f) dvostruka oplata.

5.9.2 Membranski sustav McDonnell Douglas

Ovakav sustav se dobio kombiniranjem membrane iz Gaz Transport i izolacije na zrakoplovima McDonnell Douglas, te se sastoji od, prema [1]:

- prve membrane od invara, prva pregrada,
- prve izolacije čiji je sastav dvaju slojeva poliuretanske pjene ojačane staklenom vunom,
- sloja tkanine od staklene vune, druga pregrada,

- druga izolacija isto od dva sloja poliuretanske pjene ojačane staklenom vunom,
- drvenih ploča postavljenih na drvene kutije i pričvršćene za dvostruku oplatu.

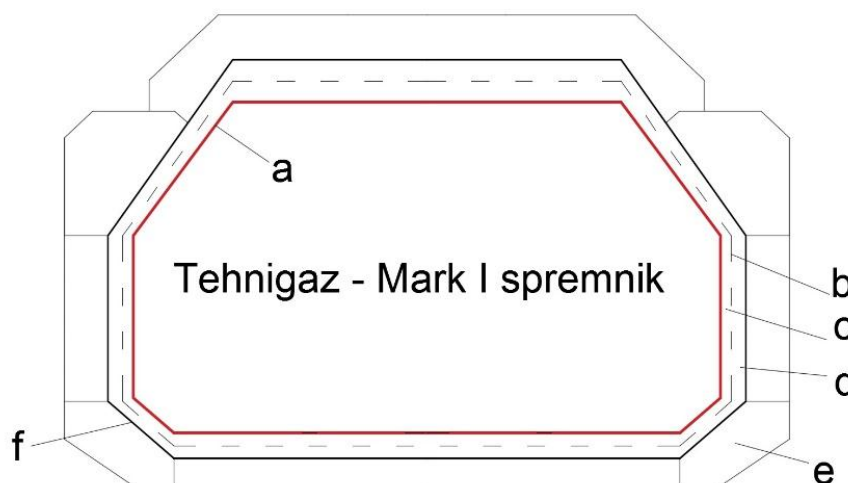
Dva sloja poliuretanske pjene, drvene kutije i druga membrana od tkanine međusobno su sljepljeni.

5.9.3 Membranski sustav *Technigaz Mark I*

Sustav se sastoji, gledano od vanjske oplata prema prvoj membrani, od, prema [1]:

- pravokutne mreže drvenih ploča debljine 12 mm i tri sloja balsa drveta,
- drvene ploče od javorova drveta debljine 3,4 mm, one ujedno čine i drugu membranu, koja je ispunjena brtvama od PVC-a,
- sloja balsa drveta u kojem se nalaze dijelovi metalne podloge za koju se učvršćuje prva membrana.

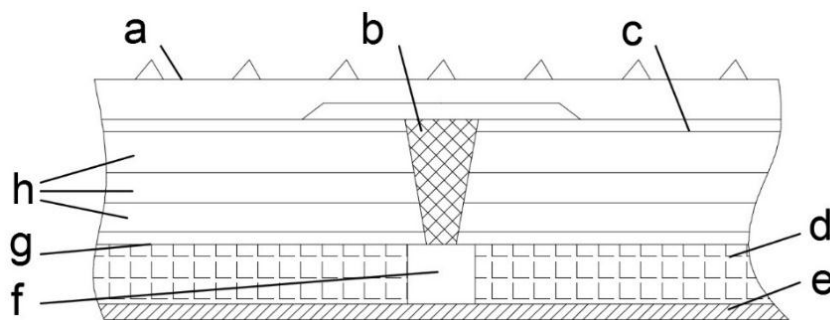
Najbitniji dio spremnika, unutarnja membrana, izrađena je od inoks ploča sa 18% nikla i 10% kroma. Debljine ploča (δ) su 1,2 mm, a zavarene pod inertnim plinom bez dodavanja materijala samo s preklapanjem ploča jedne preko druge. Ploče su kvadratnog oblika širine (b) 340 mm. Toplinske deformacije se ublažavaju naborima na pločama.



Slika 5.6. Shema sustava Technigaz – Mark I

Dijelovi: a) prva membrana, b) druga membrana, c) prvo izolacijsko područje, d) drugo izolacijsko područje, e) balastni spremnici, f) dvostruka oplata.

Mark I sustav ima izolaciju koja je napravljena od mineralne vune, nadalje od slojeva balsa drveta i drvenih ploča. Prostori između drvenih nosača podloge membrana ispunjeni su mineralnom vunom, dok su prostori između drvenih ploča ispunjeni PVC brtvama.

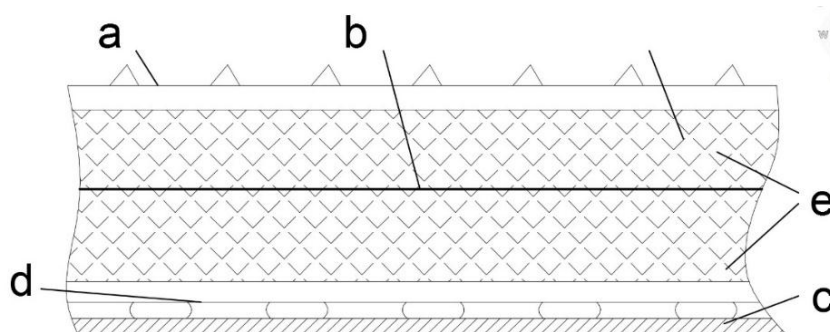


Slika 5.7. Izolacija sustava Technigaz – Mark I

Dijelovi: a) prva membrana, b) PVC brtva, c) druga membrana troslojno drvo, d) mineralna vuna, e) dvostruka oplata, f) drveni nosač, g) drvene ploče, h) slojevi balsa drva..

5.9.4 Membranski sustav Technigaz – Mark III

Kao što sami naziv kaže, Mark III je bolja i modificirana verzija sustava Mark I. Razlika u odnosu na Mark I sustav je u izolaciji. U sustavu Mark III izolacija se sastoji od poliuretanske pjene i trostrukog sloja čiji je sastav aluminijska folija i dva sloja tkanine od staklene vune.



Slika 5.8. Izolacija sustava Technigaz – Mark III

Dijelovi: a) prva membrana, b) druga membrana, c) dvostruka oplata, d) drvene ploče, e) poliuretanska pjena.

Raspored slaganja je sljedeći, prema [1]:

- premaz epoksidne smole,
- sloj poliuretana naslonjen na drvene ploče,
- trostruki sloj (sastav sloja naveden u tekstu), on čini drugu pregradu,
- sloj poliuretanske pjene pokriven drvenim pločama,
- prva membrana ista kao u sustavu Mark I.

Najbitnije što se postiglo s sustavom Mark III u usporedbi sa sustavom Mark I je poboljšanje toplinske izolacije i ostvarenje nepropusnosti druge pregrade.

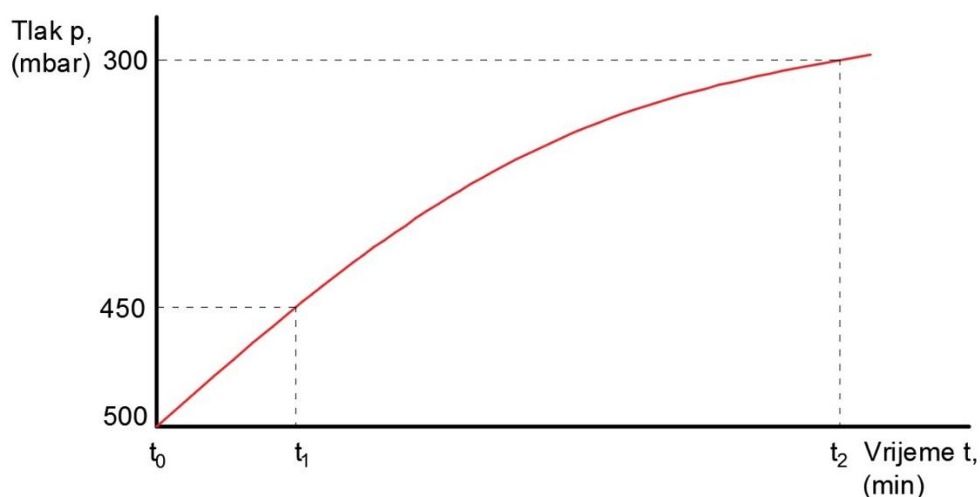
5.9.5 Karakteristike membranskih sustava

Sustavi Gaz Transport i Technigaz su veoma slični sustavi pa se oprema i instalacije koje se ugrađuju u brodove mogu paralelno izvoditi. Spremnici koji se koriste testirani su na veoma niske tlakove 0,245 bara, i isto tako na veoma niske temperature $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$, prema [1]. Spremnici ne podnose nikakav predtlak. Integrirani su u konstrukciju broda, a smješteni između strojarnice i pramčanog spremnika goriva.

5.9.6 Ispitivanje nepropusnosti membranskih spremnika

a) Ispitivanje nepropusnosti druge membrane sustava Technigaz – Mark I

Ispitivanje se vrši na način da se mjeri promjena tlaka u vremenu, a razlog ispitivanja druge membrane sustava Mark I je njezina propusnost na plin (3 god. kontrola). Stvara se razlika tlakova u prvom i drugom izolacijskom području. U drugom području stvori se podtlak od 530 bara, a u prvom izolacijskom području je tlak okoline. Kada se pumpa zaustavi, to je znak za početak testa. Takovim mjerenjem dobiva se krivulja porasta tlaka u drugom izolacijskom području u određenom mjerenju, zatim se ta ista krivulja uspoređuje s empirijskom krivuljom i na osnovu toga se donosi zaključak o propusnosti ili stanju druge membrane. Taj stupanj propusnosti se izražava faktorom NPA (Normalized Porosity Area), a on ne smije biti viši od $14,15\text{ cm}^2$ za spremnik površine 5000 m^2 , prema [1].



Slika 5.9. Dijagram mjerenja propusnosti druge membrane sustava Technigaz – Mark I

b) Ispitivanje nepropusnosti prve membrane sustava Technigaz i GazTransport

Ispitivanje se vrši kako ne bi došlo do popuštanja prve membrane sustava koja je u izravnom kontaktu s kapljevnom i plinom. Pod ispitivanje spada bojanje unutrašnjosti spremnika reaktivnom bojom i ubrizgavanje smjese dušika i amonijaka ispod prve membrane. Ako dođe do propuštanja u unutrašnjost spremnika, amonijak izaziva reakciju i stvara ljubičasti trag na spremniku. Osim amonijaka koristi se i helij kao element koji reagira s reaktivnom bojom.

Osim na navedeni način ispitivanje nepropusnosti se može vršiti ultrazvukom i infracrvenim kamerama. Za oba slučaja potreban je podtlak od 500 mbara u prvom izolacijskom području dok u spremniku mora biti tlak okoline.

5.10 Usporedba sustava za LNG

Sva četiri navedena spremnika imaju svoje prednosti i nedostatke. U korištenju svi su pogodni za rad, neki su bolji u kapacitetu, neki u izolaciji, neki u dimenzijama, itd. Od svih prednosti koje postoje gledano od strane jednih na druge izdvojiti ću samo nekoliko.

a) Prednosti samonosivih sustava:

- povoljniji uvjeti konstruiranja,
- mogućnosti punjenja do svih visina,
- manji rizik oštećenja,
- bolja mogućnost kontrole,
- mogućnost iskrcaja tereta bez pumpi,
- veća mogućnost skupljanja isparenog plina.

b) Prednosti membranskih sustava:

- manje dimenzije,
- manja potrošnja goriva,
- potrebna manja propulzijska snaga,
- manje nadvođe,
- veći kapacitet.

Samonosivi prizmatični spremnici imaju najviše prednosti jer obuhvaćaju sve spomenute prednosti, prema [1].

6 SKLADIŠTENJE I TRANSPORT UKAPLJENOG NAFTNOG PLINA

Jedan od osnovnih razloga izuzetne prihvatljivosti primjene ukapljenog naftnog plina je njegov jednostavan transport. Za stlačivanje naftnog plina na gotovo 300 puta manji volumen i njegovu pohranu u prilično male spremnike potrebni su niski tlakovi, već od 1,7 bara. Usporedbe radi, prirodni plin (metan) za stlačivanje na isti volumen potrebni su tlakovi viši od 200 bara. Prema [2].

Prijevoz ukapljenog naftnog plina od proizvođača do prodajnih tvrtki uglavnom se odvija s kamionima, željeznicom, brodovima, te cjevovodima.

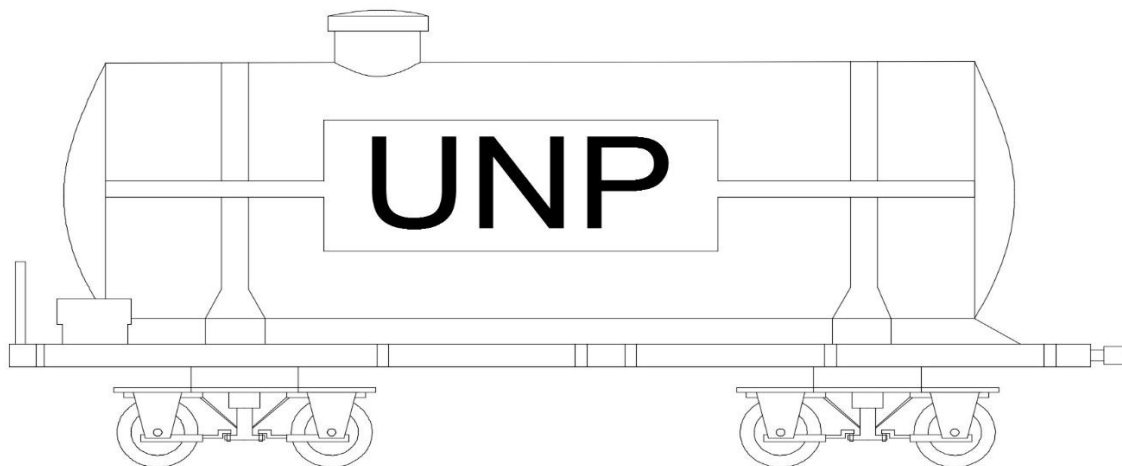
Kod proizvođača, u maloprodaji i veleprodaji, te kod velikih potrošača kao što su petrokemijska industrija, ukapljeni naftni plin najčešće se skladišti u velikim, metalnim, zavarenim spremnicima koji mogu biti kuglasti i valjkasti, a postavljaju se nadzemno ili podzemno. U nekim zemljama postoje i prirodna, podzemna spremišta, kao što su napušteni rudnici i podzemne šupljine.

Do krajnjih malih potrošača, kućanstva, manja naselja i industrijski pogoni, transportira se u autocisternama i bocama raznih veličina i oblika. Za pogon motornih vozila, vozači se opskrbljuju na posebnim punionicama. Prema [2].

6.1 Transport ukapljenog naftnog plina

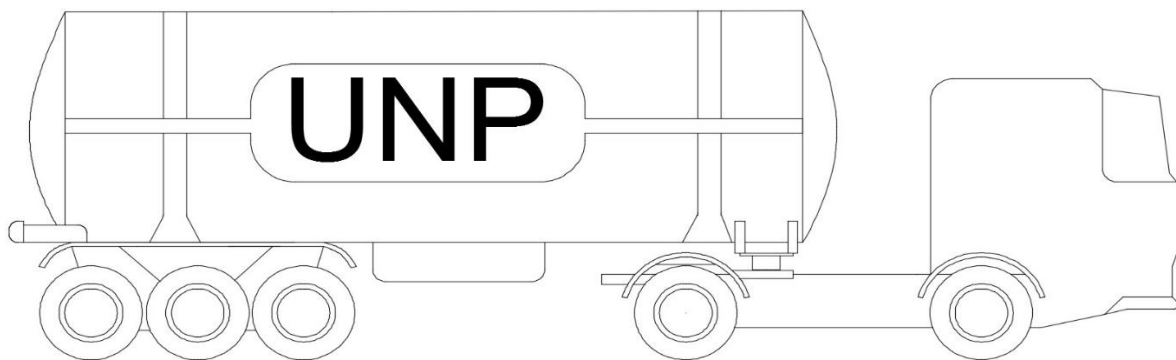
Prijevoz se u većini slučajeva odvija uz pomoć autocisterni i vagoncisterni. U zadnje vrijeme sve više se koriste i tankeri za prijevoz ukapljenog naftnog plina, ne samo od zemalja proizvođača do zemalja potrošača, već i po unutarnjim plovnim putovima.

U mnogim zemljama željeznički prijevoz se smatra ekonomski i ekološki vrlo prihvatljivim. Vagoncisterne mogu biti dvoosovinske i četveroosovinske, nosivosti 22 i 47 tona i volumena spremnika (V) 50 i 110 m³, prema [2].



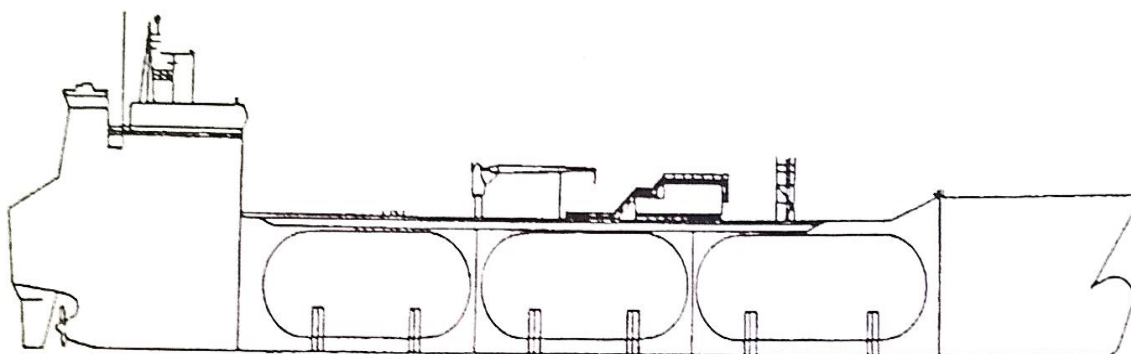
Slika 6.1. Četveroosovinska vagoncisterna s priključcima

Cisterna odnosno spremnik je valjkastog oblika, zavarene konstrukcije od čelika finostrukture. Takav čelik je otporan na udare i kod niskih temperatura. Tlak u spremniku odgovara tlaku zasićenja propana na 50 °C (17,3 bara). Način na koji je spremnik obojen je sljedeći: izvana je obojan svijetlom bojom, najčešće aluminijskim premazom kako bi se odbijalo sunčevo zračenje, a po cijelom opsegu je povučena crta crvene boje širine (b) 300 mm koja označava da se radi o ukapljenom naftnom plinu, prema [2].

**Slika 6.2. Autocisterna na prikolici**

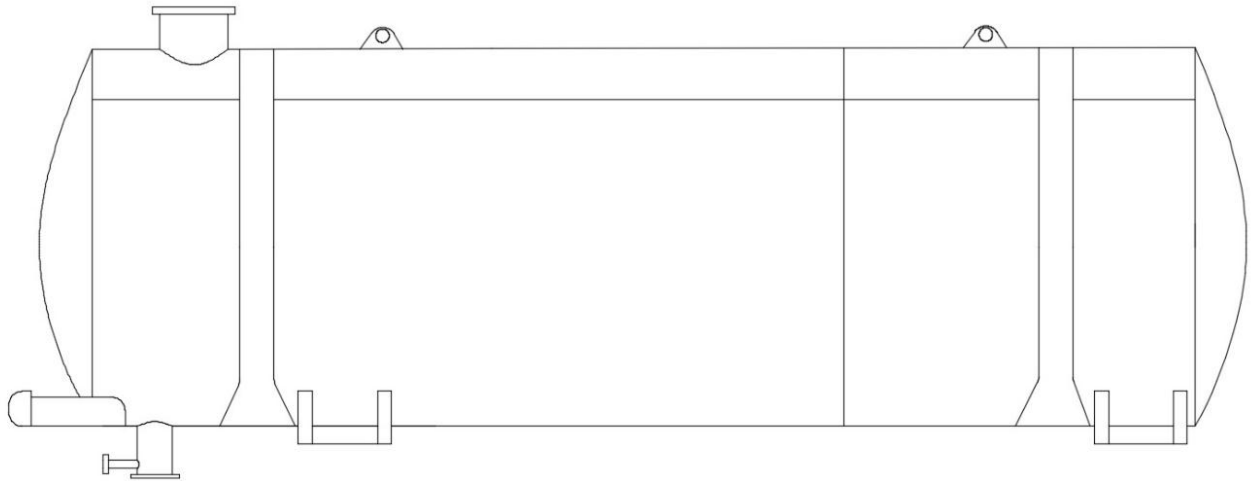
Tamo gdje je isplativije, odnosno na manje udaljenosti ukapljeni naftni plin se prevozi kamionima. Valjkasti spremnici se postavljaju na nadgrađe pogonskog vozila ili prikolice. Mogu prihvatiti između 1 do 30 tona plina. S obzirom na veličinu autocisterne se dijele na cisterne za prijevoz i cisterne za opskrbu.

Od poslije drugog svjetskog rata, točnije 1947. godine izgrađeni su prvi brodovi za prijevoz ukapljenog naftnog plina. Kasnije se pokazalo da je ovakav način prijevoza na dulje udaljenosti vrlo isplativ.

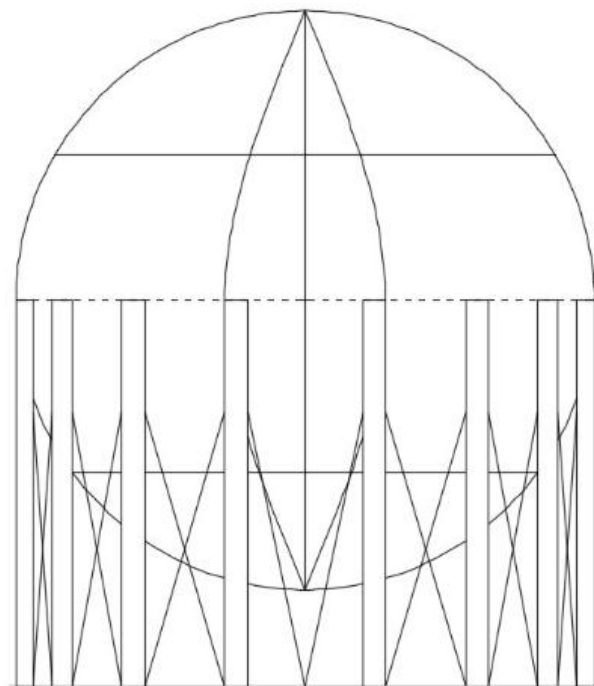
**Slika 6.3. Tanker za prijevoz UNP-a**

6.2 Spremnici

Njihova uloga i svrha je skladištenje većih količina ukapljenog naftnog plina kod proizvođača, prodajnih tvrtki ili potrošača. Što se tiče samih oblika spremnika za ukapljeni naftni plin, dijelimo ih na dva osnovna oblika: valjkasti i kuglasti spremnici.



Slika 6.4. Valjkasti spremnik

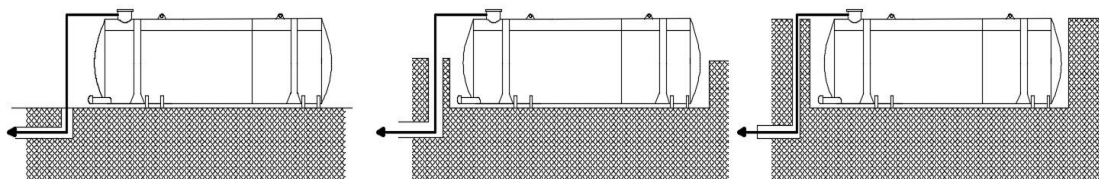


Slika 6.5. kuglastih spremnik

6.2.1 Podjela spremnika

Spremnici za UNP se u današnje vrijeme mogu razlikovati prema sljedećim kriterijima, prema [2].

- prema veličini: na male 10 m³ (10 000 l) i velike spremnike volumena od 10 m³ do 200 m³. Volumen spremnika određuje njegova geometrija, a ne sadržaj plina u njemu;
- prema obliku: dijele se na valjkaste ili cilindrične i kuglaste ili sferne;
- prema mjestu i načinu postavljanja:
 - prema mjestu: ukopane ili podzemne; djelomično ukopane; nadzemne.



Slika 6.6. Prikaz spremnika podjeljenih prema mjestu postavljanja

- prema načinu: nepomični ili stabilni; prijenosni; na vozilima (cisterne).
- prema broju: postavljaju se u niz i tako čine skladišno postrojenje;

prema hlađenju: dijele se na hlađene i nehlađene spremnike, ovisno je li u njima potrebno održavanje određene temperature.

6.2.2 Označavanje i punjenje spremnika

Veoma važna stvar prilikom punjenja spremnika je ostavljanje određenog volumena spremnika praznim. Razlog tome je što uslijed temperaturnih promjena dolazi i do promjene volumena kapljevite faze. Stvarno potreban slobodni volumen može se izračunati formulom, prema [2].

$$V_p = \frac{S \cdot V_{sp,stv}}{100 \cdot \gamma \cdot K},$$

V_p	- najveći dopušteni volumen plina kojim se puni spremnik, l
$V_{sp,stv}$	- stvarni volumen spremnika, l
S	- stupanj punjenja, %
γ	- specifična težina pri 15 °C
K	- volumni korekcijski faktor

Razlikujemo oznake na nehlađenom spremniku i na hlađenom. Na pločici koja je na nehlađenom spremniku stoji: oznaka propisa i norme; volumen spremnika; projektni pretlak; vanjska površina plašta spremnika, oznaka mjesta postavljanja, izjava te oznaka najveće razine do koje se može puniti plinom. Na pločici koja je na hlađenom spremniku nalazi se: oznaka

propisa i norme, volumen spremnika, projektni pretlak, najmanja projektna temperatura spremnika, projektna gustoća plina, najveća dopuštena razina vode do koje se spremnik može puniti i najveća razina punjenja plina.



Slika 6.7. Prikaz pločice spremnika za ukapljeni prirodni plin

Za propan s najviše 5% masenog udjela etana uzima se tlak zasićenja od 15 bara. Projektni pretlak iznosi 16,5 bara. Za butan se uzima najmanji projektni tlak od 9 bara. Za trgovački propan (95% udjela propana) projektiraju se spremnici volumena manjeg od 10 m³, prema [2].

6.2.3 Osnovni dijelovi

Dijelovi od kojih se valjkasti spremnik sastoji su: cilindrični plašt, podnice, dva ili više oslonaca, priključni otvori, zaštitni poklopac i ušice.

Uz navedene osnovne dijelove na spremnik se postavlja i dodatna oprema koja omogućava ispravan i siguran rad cijele plinske instalacije. Neki od njih su: ventil za kapljeitu fazu, ventil za plinovitu fazu, sigurnosni ventili, protulomni ventil, pokazivač razine kapljevite faze... Svaki dio dodatne opreme ima veliku važnost u samom radu spremnika, pa tako npr., sigurnosni ventil štiti spremnik i instalaciju od nekontroliranog porasta tlaka, dok ventil za punjenje služi za prolaz kapljevite faze pri punjenju; itd.

Uz svu navedenu opremu spremnika uz sami spremnik se mora nalaziti i protupožarna oprema. Ta oprema je: aparat za gašenje požara i uređaj za rasprskavanje vode. Osim za gašenje požara uređaj za rasprskavanje vode služi u ljetnim mjesecima za hlađenje spremnika.

6.2.4 Proizvodnja

Posude pod tlakom, pod što spadaju i spremnici za ukapljeni naftni plin, moraju slijediti strogo utvrđen redosljed proizvodnje. Izradi projekta se pristupa nakon utvrđivanja projektnog zadatka koji treba sadržavati opis sljedeći dijelova projekta: tehnički opis, proračun čvrstoće, izrada montažnog i crteža detalja, odabir postupka zavarivanja, opsega i načina kontrole. Svim

navedenim dijelovima projekta može se baviti samo ovlaštena tvrtka, dok sami projekt mora potpisati isključivo ovlašteni inženjer; dipl. ing. stroj. s položenim stručnim ispitom.

Osim Državnog inspektorata kojemu se mora dostaviti projekt u dva primjerka, potrebna je potvrda Katedre za zavarivanje Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Kako bi se mogle izdavati potvrde Katedru za zavarivanje FSB-a, ovlastili su Državni inspektorat i Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo, prema [2].

Na kraju proizvodnje spremnika, inspektor posuda pod tlakom pregledava spremnik, prisustvuje tlačnoj probi (vodenoj, pri tlaku 25 bara) i pregledava atestnu dokumentaciju.

Nakon provedenih svih testova i ispunjavanja svih uvjeta, izdaje se potvrda proizvođaču koja uključuje tehnički opis, montažni crtež, sve izvedene proračune i korištene propise i norme, popis atesta za korištene materijale i podatke o zavarivanju i načinu ispitivanja. Nakon svega toga spremnik se pušta na tržište, uz utiskivanje čeličnog žiga na pločicu spremnika.

Osim proizvodnje spremnika za ukapljeni naftni plin u Republici Hrvatskoj, isti se može i uvesti u državu. Postupak obavljanja toga procesa je sljedeći: najprije se obavlja nostrifikacija na temelju originalne projektne dokumentacije stranog proizvođača izrađene prema normama te zemlje, takvu potpunu projektну dokumentaciju treba predati Državnom inspektoratu. Pod nostrifikacijom se smatra izrada proračuna čvrstoće posude i kapaciteta sigurnosnog ventila te usklađivanja opreme prema hrvatskim normama. Na temelju nostrifikacije dostavljene Državnom inspektoratu izdaje se rješenje kojim treba biti određen nadzor pri proizvodnji posude.

Kod uvoza manjih spremnika prihvaća se nadzor i ovjera atestne dokumentacije državne tehničke inspekcije zemlje proizvođača. Za velike spremnike Državni inspektorat uz tehničku inspekciju zemlje proizvođača, obavezno je prisutan na završnoj tlačnoj probi, pregledu dokumentacije i snimaka zavarivanja izvedenih pomoću izotopa. Državni inspektorat je prisutan ispitivanju čvrstoće i utvrđivanju nepropusnosti što se provodi kod proizvođača ili nakon postavljanja na mjesto korištenja.

6.2.5 Postavljanje spremnika na lokaciju korištenja

Prilikom postavljanja spremnika na lokaciju na kojoj će se koristiti, postoji određeni redosljed radnji i uvjeta koji se moraju ispuniti. Kroz devet različitih postupaka dolazi se do krajnjeg traženog cilja. Redoslijedom to su: odabir mjesta postavljanja, rješenje MUP-a o lokaciji, prijava Državnog inspektorata, uvid inspektora Državnog inspektorata, tlačna proba, nalaz MUP-a o ispunjavanju uvjeta iz rješenja o lokaciji, certifikat Državnog inspektorata, punjenje plinom i puštanje u rad, pregledi i ispitivanja tijekom radnog vijeka, prema [2].

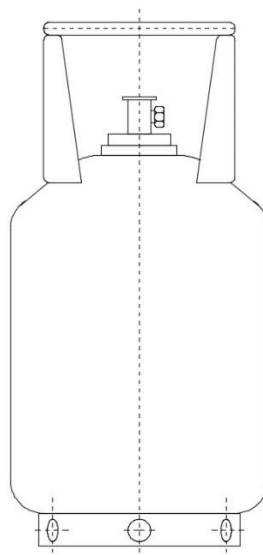
Prilikom odabira lokacije na kojoj će se postaviti spremnik mora se obratiti pozornost na dopuštene udaljenosti od zgrada, drugih spremnika, raznih postrojenja, prometnica itd. O veličini spremnika, mjestu postavljanja, korištenoj zaštiti, a i o putu para koje se mogu ispustiti iz spremnika ovisi najveća dopuštena udaljenost spremnika od okolnih objekata.

Postoji nekoliko ograničenja za nadzemne spremnike kojih se treba pridržavati, primjerice da se takvi spremnici postavljaju izvan grada na način da im se uzdužne osi ne sijeku. Spremnik ili skladišno postrojenje volumena većeg od 500 m³ mora biti udaljeno najmanje 30 metara od zgrada ili postrojenja u kojima se radi s ukapljenim naftnim plinom i isto toliko od bilo kakvih skladišta zapaljivih tvari. Ukoliko je potrebno zaštititi velike spremnike od neovlaštenog pristupa to se obavlja postavljanjem zaštitne ograde, a ako se spremnik postavlja uz tuđe, susjedno zemljište, postavlja se zaštitni zid. Kako bi se spriječilo prevrtanje spremnika, isti mora biti ravnomjerno poduprt o podlogu. Nosači se izrađuju od betona ili čelika postojanog na vatru, a ako je potrebno temeljenje, ono se preračunava na masu spremnika punog vode.

U odnosu na nadzemne, kod ukopanih i djelomično ukopanih spremnika najmanja dopuštenja udaljenost spremnika od zgrada, susjednih zemljišta, skladišta zapaljivih tvari, te postrojenja u kojem se radi s ukapljenim naftnim plinom upola je manja i iznosi 15 metara. Spremnik se ukopava toliko duboko da njegov vrh mora biti minimalno 150 mm ispod razine okolnog tla, prema [2], pri čemu se mora omogućiti pristup ulaznom oknu tj. priključnim i sigurnosnim instalacijama. Najveći dopušteni volumen okna je 360 dm³. Iznad spremnika ne smije prolaziti nikakva kolna ili pješčana staza. Ne smiju se postavljati jedan na drugi, a razmak između njih mora biti najmanje 1 metar, a u krugu od 7,5 metara ne smije biti lako zapaljivih tvari. Kao ukopan ili djelomično ukopan spremnik ne smije se koristiti nadzemni spremnik. Zbog toga se upravo i stavljaju pločice na spremnike s kojima se točno znaju podaci o spremniku. Što se tiče ukopanih i djelomično ukopanih spremnika postoji i nekoliko dodatnih uvjeta koji se moraju zadovoljiti prilikom smještanja na lokaciju.

6.3 Plinske boce

Najrašireniji primjer valjakstog spremnika za ukapljeni naftni plin je plinska boca. U gotovo svakom kućanstvu nalazi se po jedna plinska boca. Plinske boce se izrađuju od čelika i skoro uvijek su narančaste boje (barem u Republici Hrvatskoj). Svaka plinska boca na sebi sadrži podatke: broj, volumen i masu boce, masu plina pri punjenju, datum proizvodnje i žig Državnog inspektorata, prema [2].



Slika 6.8. Plinska boca

6.3.1 Podjela plinskih boca

Dijele se prema veličini, na male i velike. Pod malom plinskom bocom spada boca volumena manjeg od 10 litara odnosno $0,1 \text{ m}^3$, dok se boce volumena iznad 10 litara do 500 litara smatraju velikim plinskim bocama. Kod nas se ova podjela ne vrši po volumenu već po masi. Za boce volumena do 10 litara, nazivna masa punjenja je maksimalno 5 kg, dok je za velike plinske boce od 10 do 500 litara volumena, nazivna masa punjenja 10 kg i 35 kg, prema [2].

Osim podjele po veličini, plinske boce se dijele prema fazi koja se koristi, na taj način razlikujemo boce s uronjenom cijevi kod kojih se crpi kapljevina i one koje nemaju uronjenu cijev kod kojih se crpi plinovita faza.

6.3.2 Osnovni dijelovi plinske boce

Posuda nazivne mase punjenja do 10 kg smatra se plinskom bocom. Takva boca se sastoji od zaštitnog lima i ručke za nošenje, ventila s maticom, ležišta ventila, valjkastog tijela boce i postolja, prema [2]. Samo korištenje plinske boce je veoma jednostavno, nakon što se odvrne matica, na bocu se priključi regulator tlaka koji je spojen sa trošilom. Nakon toga sustav je spreman za korištenje UNP-a iz plinske boce.

6.4 Primjena UNP-a za pogon motornih vozila

Već prije puno godina, točnije 1920. godine, pojavio se prvi automobil sa pogonom na ukapljeni naftni plin, u SAD-u.

Prema podacima iz 2011. godine na cestama se diljem svijeta nalazilo oko 9 milijuna vozila na pogon UNP-om, raspoređenih na 38 zemalja. Italija je najveći potrošač UNP-a kao pogonskog goriva, preko milijun vozila je bilo registrirano, dok je Poljska zemlja s najvećim rastom broja vozila koji koriste UNP kao pogonsko gorivo.

U odnosu na konvencionalna goriva za pogon vozila (motorni benzin), UNP i UPP imaju određenih prednosti nad njima. Njihova prednost se izražava u ekološkom i ekonomskom pogledu. Smanjena je emisija dušičnih oksida i ugljičnog monoksida za 80%, prema [2], a ostale emisije su gotovo zanemarive. Zbog toga se UNP smatra kao najboljom alternativom, zamjenom za benzin kao gorivo za pogon vozila. Još jedna od stvari koje idu u korist korištenju UNP-a je i to što se postojeći benzinski motori veoma lako daju prilagoditi plinskom pogonu. I najčešće imamo bivalentne izvedbe, gdje se u jednom trenu možemo voziti na plin a u drugom na benzin.

Ako gledamo UNP u odnosu na SPP, ukapljeni naftni plin ima prednost jer su tlakovi koji se nalaze u spremniku prilikom punjenja i tokom korištenja puno niži od tlakova za prirodni plin. Tlak u spremniku UNP-a je 6 do 7 bara, dok je za stlačeni prirodni plin 200 bara. Ova činjenica ulijeva veću sigurnost samim vozačima, jer je ipak malo lakše kad se čuje da je 6 bara tlak, a ne 200 bara.

Da se ne bi mislilo da je UNP savršeno gorivo, navesti ćemo i jedan jedini nedostatak koji ima ukapljeni naftni plin. Taj nedostatak jest njegova relativna gustoća, teži je od zraka i skuplja se po podu gdje može stvoriti eksplozivnu smjesu, upravo to je razlog da se u velikom broju zemalja ne smije parkirati vozilo u podzemne i zatvorene garaže.

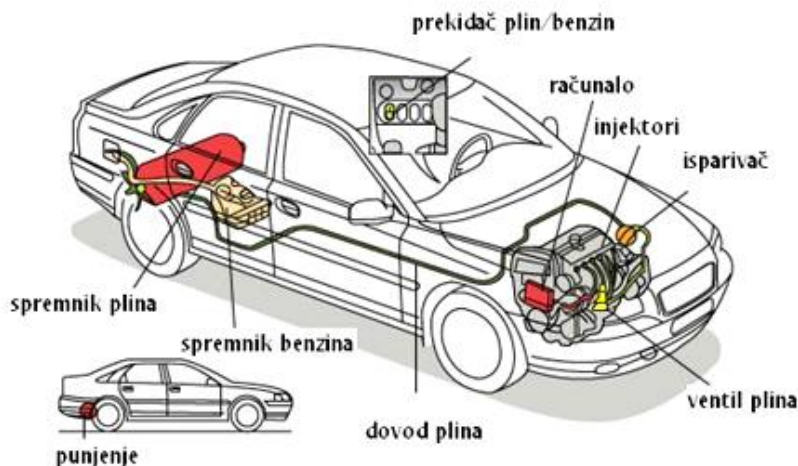
6.5 Instalacije u vozilima

U osnovne dijelove instalacije ukapljenog naftnog plina za pogon vozila ubrajaju se, prema [7]:

- Spremnik plina i pripadajuća oprema,
- Armatura spremnika plina,
- Pročišćivač i isparivač plina,
- Regulator tlaka i plinski ventil,
- Ventil za prespajanje s plinskog na uobičajeno gorivo,
- Visokotlačni i niskotlačni cjevovod,
- Vodovi sredstava za grijanje,
- Električni uređaji i instalacije,
- Senzori tlaka i temperature,
- Uređaji za ubrizgavanje plina (brizgaljke),
- Visokotlačna pumpa.

Materijal (ST52-3; konstrukcijski čelik) kojim se izrađuju svi dijelovi uređaja i opreme, koji su u dodiru s UNP-om, otporan je na djelovanje ukapljenog naftnog plina, ne mijenja njegova kemijska svojstva i u dodiru s plinom nije zapaljiv. Spremnik u sustavu mora proći sve od prije navedene korake za posude pod tlakom kako bi dobio dopuštenje za korištenje. Isto tako, ako se uvozi, moraju se zadovoljiti uvjeti koji se traže za uvezene posude pod tlakom. Spremnik plina za UNP smije biti u uporabi najdulje 20 godina računajući od datuma proizvodnje.

SHEMATSKI PRIKAZ AUTOPLINSKE INSTALACIJE



Slika 6.9. Smještaj pojedinih dijelova instalacije UNP-a u vozilu

U pripadajuću opremu koja se nalazi na spremniku spadaju: glavni ventil, protulomni ventil, uređaj za osiguranje od previsokog tlaka, pokazivač razine, zaštitno kućište, priključak za punjenje s protuprovalnim ventilom i zaporni ventili. Glavni ventil se postavlja izravno na spremnik i služi za njegovo zatvaranje. Protulomni ventil zatvara protok u slučaju prekomjernog povećanja, tj. pucanja instalacije. Uređaj za osiguranje od previsokog tlaka sprječava porast tlaka iznad 25 bara, odnosno iznad 30 bara od 2001. godine, prema [2]. Pomoću priključnika za punjenje spremnik se spaja na vanjski sustav opskrbe plinom. Uz njega idu protuvratni i zaporni ventil koji pri punjenju spječavaju protok plina natrag u punionicu ili prema isparivaču, odnosno motoru. Nakon toga plin odlazi u isparivač gdje posve isparava, te potom kroz tlačni regulator u kojem se tlak prilagođava na vrijednost potrebnu za stvaranje smjese s zrakom. Na kraju svega toga, instalacija ukapljenog naftnog plina u vozilu uključuje i ventil za prespajanje s plina na drugo gorivo i cjevovode. Prema tlaku, ti se cjevovodi dijele na visokotlačne i niskotlačne. Materijal od kojeg se izrađuju je čelik ili bakar, a njihovi spojni dijelovi su od čelika ili mjeda.

U takvim se vozilima nalaze i dva rasplinjača. Kod Ottovih motora prije ubrizgavanja u motor benzin ulazi u rasplinjač u kojemu se raspršuje, točnije stvara se aerosol. A kada se koristi UNP kao gorivo rasplinjač služi kao mješalište sa zrakom. Samo ovlaštena radionica može se baviti ugradnjom plina u vozila, jer se sami proces smatra kao preinaka vozila. Nakon ugradnje mora se ispitati nepropusnost i osovinsko opterećenje.

Mora se voditi računa o sigurnosti prilikom postavljanja spremnika u automobil. Ispušni plinovi ne smiju se usmjeriti prema spremniku, plin koji bi istjecao ne smije biti usmjeren prema ispušnoj grani ili prema kabini, spremnik se mora zaštititi od sunčevih zraka i od mehaničkih vanjskih utjecaja ako se ugrađuje ispod vozila.

Nakon procesa ugrađivanja, vozači takvih vozila moraju sa sobom imati i tehničku uputu u kojoj piše: punjenje spremnika je dopušteno samo UNP-om, na za to predviđenim mjestima. Ne smije se puniti više od 80% volumena. Mora se nepropusno zatvoriti spremnik nakon punjenja. Pregled ispravnosti ventila može obavljati samo ovlaštena osoba, te da se automobil ne smije ostavljati u prostoriji bez prozračivanja.

U konačnici nakon provedenih svih postupaka, svako vozilo opremljeno s UNP-om mora sadržavati naljepnicu koja se postavlja na vjetrobransko i stražnje staklo vozila.

**Slika 6.10. Naljepnica za vozila s ukapljenim naftnim plinom**

7 Vozila na pogon prirodnim plinom (SPP)

Današnji motori koji se koriste za pogon prirodnim plinom (SPP) u osnovi su konvencionalni motori s unutarnjim izgaranjem koji su prilagođeni korištenju prirodnog plina, bilo da se radi o novim motorima koje isporučuju proizvođači, bilo da se radi o naknadnoj preradi motora. Fizičko-kemijske osobine prirodnog plina sličnije su osobinama benzinskog goriva nego osobinama dizelskog goriva. Motori na prirodni plin rade po Otto ciklusu, to su motori sa prinudnim paljenjem smjese. Isto kao i kod benzinskog goriva tako i kod prirodnog plina ključni utjecaj na izgaranje ima način stvaranja smjese zrak/gorivo, bogatstvo smjese, način paljenja. Svi navedeni parametri se reguliraju sustavom za dovod goriva i sustavom za paljenje.

Ovisno o parametrima ključnim za proces izgaranja SPP-a postoje različite izvedbe motora na prirodni plin. Izvedbe se mogu podijeliti na četiri kategorije, prema [8]:

- motori s prinudnim paljenjem smjese zrak/prirodni plin putem svjećeice,
- motori s prinudnim paljenjem smjese zrak/prirodni plin pilotnim ubrizgavanjem male količine dizelskog goriva,
- motori s direktnim ubrizgavanjem prirodnog plina pod visokim tlakom u cilindar motora i prinudnim paljenjem smjese,
- motori sa samozapaljenjem prethodno pripremljene smjese zrak/prirodni plin.

Tablica 7.1. Parametri koji utječu na rad motora na SPP

Parametri koji utječu na rad motora			
Dobava goriva		Bogatstvo smjese zrak/gorivo	Način zapaljenja smjese
U usisnu granu Vanjska priprema smjese	Direktno u cilindar Unutarnja priprema smjese	Stehiometrijska smjesa $\lambda=1$	Svjećicom
Sustav za ubrizgavanje s OBD sustavom		Siromašna smjesa $\lambda<1$	Pilotno ubrizgavanje dizel gorivom
Sustav za ubrizgavanje s elektronskom regulacijom			Usijanom površinom
Mehanični sustav s elektronsko regulacijskim uređajima			Samopaljenje smjese
Mahanični sustav			

Svi motori na SPP mogu biti izvedeni kao monovalentni plinski motori, odnosno da koriste samo SPP kao gorivo za pogon. Tipovi motora s paljenjem smjese pomoću svjećeice ili pilotnim ubrizgavanjem dizelskog goriva mogu se izvesti kao bivalentni motori, točnije da mogu koristiti SPP ili konvencionalno gorivo (benzin ili dizel) za pogon. Kod takvih vrsta motora korisnik na

jednostavan način u tijeku vožnje odabire koji gorivo će koristiti. Ova dva tipa motora nalaze se u komercijalnoj upotrebi. Bivalentni motori danas su najzastupljeniji u javnom gradskom prijevozu, npr. autobusima, te je sve više autobusa koji su napravljeni s monovalentnim motorima koji koriste samo SPP kao gorivo. Takvi motori (monovalentni) iskorištavaju više mogućnosti SPP-a u odnosu na naknadno prilagođene bivalentne motore koji su optimirani za konvencionalna goriva.

Motori s direktnim ubrizgavanjem SPP u cilindar motora eksperimentalno su primijenjeni i ispitani na vozilima i tek se očekuje njihova komercijalna uporaba, dok motori sa samozapaljenjem smjese su tek u ranoj fazi razvoja.

7.1 Konstrukcija spremnika postavljenih u autobus

Spremnik za plin je osnovni dio plinskog sustava u vozilu. U komercijalnoj uporabi imamo četiri cilindrična spremnika. Najviše se koristi spremnik načinjen od čelika, oko 90% tržišta, prema [8]. Preostala tri tipa spremnika razlikuju se po materijalu od kojega su izrađeni. Osim čelika mogu sadržavati aluminij, staklena i ugljična vlakna. Spremnici su volumena od 50 do 120 litara i u teškim teretnim vozilima može ih se smjestiti do 12 komada ovisno o konstrukciji.

Ispitivanje rezervoara plina na vozilu kojem je ugrađen uređaj za pogon na plin, obavlja Državni inspektorat, dok ispitivanje uređaja i opreme za plinski pogon može obavljati i organizacija za ispitivanje kvalitete robe, prema [10], članak 277. Ispitivanje i homologacija vozila.

Na svakom spremniku mora se nalaziti oznaka na kojoj stoji, prema [8]:

- naziv proizvođača, tvornički broj i godina proizvodnje,
- volumen praznog spremnika u litrama,
- datum posljednjeg pregleda i ispitivanja te pečat ustanove koja je to provela,
- najveći dopušteni tlak punjenja u Mpa ili bar.

Trenutačno su dostupni različiti tipovi spremnika na hrvatskom tržištu:

1. FABER cilindar

Spremnik je napravljen od čelika obloženog fibre – glassom. Kapacitet spremnika je 140 litara, a prilikom ugradnje u teško vozilo ugrađuje se 8 spremnika, te ukupni kapacitet iznosi 1120 litara. Dimenzije jednog spremnika su: duljina 1690 mm, promjer 365 mm, prema [11]. Masa jednog praznog spremnika je 95,2 kg. Svaki spremnik je opremljen s jednim toplinskim osiguračem.



Slika 7.1. Faber cilindar čelični s fiber-glassom

2. FABER cilindar

Za razliku od prijašnjeg FABER cilindra, ovaj spremnik je obložen ugljikovim vlaknima. Kapacitet spremnika je 170 litara, i prilikom ugradnje stavlja se 8 spremnika što daje ukupni kapacitet od 1360 litara. Dimenzije jednog spremnika su: duljina 1690 mm, promjer 387 mm. Masa jednog spremnika je smanjena u odnosu na FABER cilindar obložen s fibre glassom i iznosi 71,4 kg, prema [11]. Svaki spremnik je opremljen s dva toplinska osigurača.



Slika 7.2. Faber cilindar čelični s ugljičnim vlaknima

3. DYNETEC cilindar

Ovaj spremnik je izrađen od aluminija koji je obložen ugljičnim vlaknima. Kapacitet spremnika je 155 litara, i ugrađuje se 8 takvih spremnika u konstrukciju autobusa što daje ukupni kapacitet od 1240 litara. Dimenzije jednog spremnika su: duljina 1690 mm, promjer 370 mm. Ovaj spremnik ima najmanju masu u usporedbi s navedenim spremnicima, što je postignuto korištenjem drugog materijala (aluminija). Svaki spremnik je opremljen s dva toplinska spremnika.



Slika 7.3. Faber cilindar aluminijski s ugljičnim vlaknima

Svi dijelovi spremnika su: glavni ventil, sigurnosni ventil, zaštitno kućište, priključak za punjenje spremnika, zaporni ventil, pročištač plina, isparivač, regulator tlaka, plinski ventil, priključak za pražnjenje, prekidač za izbor vrste goriva (kod bivalentnih motora), vodovi, vodovi za sredstva za grijanje, prema [11].

Svi navedeni dijelovi spremnika su isti i za spremnike za ukapljeni prirodni plin, samo je spremnik testiran na manji predtlak.

7.2 Primjeri autobusa s pogonom na plin ZET (Zagrebački električni tramvaj) d.o.o.

7.2.1 IVECO CITELIS 18 CNG



Slika 7.4. IVECO citelis 18 CNG

Karakteristike:

- Duljina: 17900 mm,
- Širina: 2500 mm,
- Visina bez usisnika zraka: 3276 mm,
- Međuosovinski razmak: 5355/6675 mm,
- Maksimalna nosivost: 30000 kg,
- Snaga: 228 kW kod 2000 okr/min,
- Okretni moment: 1100 Nm kod 1080 okr/min,
- Radni volumen motora: 7,8 litara,
- Mjenjač: Automatski VOITH ili ZF (6HP 502).

Zglobni autobus tj. IVECO citelis 18 CNG ima ukupni kapacitet spremnika 1540 litara. Sastoji se od 10 spremnika čiji je kapacitet 154 litre.

7.2.2 IVECO CITELIS 12 CNG



Slika 7.5. IVECO citelis 12 CNG

Karakteristike:

- Duljina: 11990 mm,
- Širina: 2500 mm,
- Visina bez usisnika zraka: 3301 mm,
- Međuosovinski razmak: 6120 mm,
- Maksimalna nosivost: 19000 kg,
- Snaga: 200 kW kod 1850 okr/min,
- Okretni moment: 1100 Nm kod 2500 okr/min,
- Radni volumen motora: 7,8 litara,
- Mjenjač: Automatski VOITH ili ZF (5HP 502 ili 6HP 502).

Klasični autobus tj. IVECO citelis 12 CNG ima ukupni kapacitet spremnika 1232 litara. Sastoji se od 8 spremnika čiji je kapacitet 154 litre.

7.2.3 MAN NG 313 (A23)



Slika 7.6. MAN NG 313 CNG

Karakteristike:

- Duljina: 17950 mm,
- Širina: 2500 mm,
- Visina bez usisnika zraka: 3345 mm,
- Vanjski promjer kruga zaokreta: 23392 mm,
- Maksimalna nosivost: 22130 kg,
- Snaga: 228 kW kod 2000 okr/min,
- Okretni moment: 1250 Nm kod 1000 okr/min,
- Radni volumen motora: 12,816 litara,
- Kompresija: 12:1.

MAN NG 313 CNG ima ukupni kapacitet spremnika 1665 litara. Sastoji se od 9 spremnika čiji kapaciteti su 185 litara.

8 Zaključak

Kao pogonska goriva za vozila, uz komercijalna (dizelsko i benzinsko), javljaju se i alternativna goriva. Alternativnih pogonskih goriva, prirodni i naftni plin do danas su zadržani u primjeni. Iako dugi niz godina nailazimo na pokušaje unapređenja vozila na ovu vrstu goriva, tek unazad nekoliko desetaka godina dolazi do napretka. Problem su stvarali prilikom skladištenja, transporta i u izgradnji terminala.

Prirodni plin je smjesa plinova, od kojih najveći volumni udio posjeduje metan, a u manjem udjelu nalaze se etan, propan i butan. Nema boje i mirisa pa se prilikom prerade dodaju odoranti kako bi mu se dao prepoznatljiv miris. Proces prerade prirodnog plina nakon izlaska iz plinskog polja odvija se kroz faze. Proces ukapljivanja može se obavljati na tri različita načina, a to su: ukapljivanje plina Joule-Thomsonovim prigušnim učinkom, Claudeovim načinom i kaskadnim ciklusima. Kaskadni ciklusi su najpovoljniji jer za vrijeme ukapljivanja potrebno je potrošiti najmanje rada. Ukapljivanje prirodnog plina nalaže da se pri tlaku okoline, temperatura prirodnog plina spusti na $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$.

UNP je smjesa zasićenih ugljikovodika propana i butana te raznih primjesa. UNP je kod standardnog stanja u plinovitom stanju, a pri relativno niskim pretlacima ili temperaturama prelazi u kapljevito stanje. On je bezbojan i nema mirisa, ali je teži od zraka pa se skuplja po podu. Vrlo je zapaljiv i stvara čađu pri izgaranju žutim plamenom. Proces dobivanja naftnog plina iz prirodnog plina odvija se prilikom odvajanja propana i butana. Naknadnim miješanjem njihovih struja u odgovarajućem omjeru, nastaje ukapljeni naftni plin. Za dobivanje ukapljenog naftnog plina iz nafte, potrebno je naftu rafinerijski preraditi. Dio ugljikovodika koji čine ukapljeni naftni plin izdvaja se u kolonama za frakcijsku destilaciju u kojima se proizvode laki benzin, petrolej, loživo i plinsko ulje. Daljnjim postupcima prerade, (kreiranje, hidriranje i reformiranje) dobivamo ukapljeni naftni plin željenih svojstava.

Prilikom transporta i skladištenja prirodnog plina nailazimo na prepreke u konstruiranju. U spremnik čiji materijal mora biti otporan na niske temperature skladišti se UNP, a u spremnike čiji materijal mora biti otporan na visoke tlakove, skladišti se SPP. Transport UNP-a tankerima je povećan unazad nekoliko desetaka godina. Zadržala su se četiri oblika spremnika kao najpogodnija za transport: sustav sa samonosivim sferičnim spremnicima, sustav sa samonosivim prizmatičnim spremnicima, GazTransport membranski sustav, Technigaz membranski sustav. UNP je izuzetno pogodan za transport. Njegov volumen smanji se za oko 270 puta. Prijevoz UNP-a odvija se autocisternama, željeznicom, brodovima i cjevovodima. Spremnici za UNP dijele se prema sljedećim kriterijima: prema veličini, prema obliku, prema mjestu i načinu postavljanja, te prema broju.

Na cestama diljem svijeta nalazi se oko 9 milijuna vozila na pogon ukapljenim naftnim plinom. UNP i UPP imaju određenih prednosti u odnosu na konvencionalna goriva, prvenstveno u ekološkom i ekonomskom pogledu. Prednost UNP u odnosu na SPP jest znatno niži tlak (oko 30 puta niži) u spremnicima tokom korištenja. Sljedećih nekoliko desetaka godina će doći to povećanja konzumacije UNP-a i SPP-a kao pogonskih goriva za vozila.

LITERATURA

- [1] Bronzan, B.: LNG, Energetika marketing Zagreb, 1999.
- [2] Labudović, B.: Ukapljeni naftni plin – osnovne primjene, Energetika marketing Zagreb, 2000.
- [3] http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2007_11_117_3417.html , 10.09.2015.
- [4] Rudan, S: Sigurnost konstrukcije spremnika na brodovima za prijevoz ukapljenog plina, doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2006.
- [5] <http://www.columbus.co.za/products/technical/cr-mn-ni-austenitics-applications.html>, 10.09.2015.
- [6] http://www.aalco.co.uk/datasheets/Aluminium-Alloy-5083-0-H111-Sheet-and-Plate_149.ashx , 12.09.2015.
- [7] http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_06_78_1466.html , 12.09.2015.
- [8] Vukovic, P: Pogon autobusa plinom, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2009.
- [9] Ljubas, D: Podloge za predavanja iz kolegija: GORIVO I MAZIVO, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, ak. godd. 2012./2013.
- [10] <http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/339713.html> , 13.09.2015.
- [11] <http://www.faber-italy.com/cngcylcomp.htm> , 13.09.2015.